

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 3. Mai 1932

# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

	Seite
GÜNTHER ENDRES - München: Über die Basizität der seltenen Erden. Mit 2 Figuren im Text. (12. Februar 1932.) . . . . .	321
GUNNAR ASSARSSON-Stockholm: Untersuchungen über Calciumaluminat. II. Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 40° C. Mit 3 Figuren im Text. (6. Februar 1932.) . . . . .	335
H. FUNK, J. SCHORMÜLLER und W. HENSINGER-München: Über die Ein- wirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid (Bromid) auf einige ali- phatische Alkohole und auf Aceton. (24. Februar 1932.) . . . . .	361
CARL KRÖGER-Breslau: Zur heterogenen Katalyse binärer Gasreaktionen. Mit 10 Figuren im Text. (16. Februar 1932.) . . . . .	369
E. ABEL, J. ADLER, F. HALLA und O. REDLICH-Wien: Über die Kristall- strukturen der im System Sb-Cd auftretenden Verbindungen. (Be- merkungen zur gleichnamigen Arbeit von M. CHIKASHIGE und T. YAMAMOTO.) (28. Februar 1932.) . . . . .	398
M. BOBTELSKY und S. CZOSNEK-Jerusalem: Beiträge zum Studium che- mischer Reaktionen in konzentriertem Elektrolytmilieu. Die Vanadin- säurereduktion mittels Bromwasserstoff und ihr Verlauf in konzen- triertem Elektrolytmilieu. (Versuche in schwefelsaurem Milieu bei konstanter Brom austreibgeschwindigkeit.) Erste Mitteilung. Mit 5 Fi- guren im Text. (22. Dezember 1931.) . . . . .	401
C. WEYGAND - Leipzig: Keto - enolautomerie als Polymorphiemodell. (10. März 1932.) . . . . .	414
H. BENRATH-Aachen: Die Polythermen der ternären Systeme: $\text{CuCl}_2$ -( $\text{LiCl}$ ) <sub>2</sub> - $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiCl}_2$ -( $\text{LiCl}$ ) <sub>2</sub> - $\text{H}_2\text{O}$ . Mit 6 Figuren im Text. (28. Februar 1932.)	417
J. ARVID HEDVALL und TAGE NILSSON-Göteborg: Die Bildungsweise der Kobaltitmodifikation des Rinmangrüns. (16. März 1932.) . . . . .	425

## Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- G. JANDER und W. SCHEELE: Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige  
Lösungen und kristallisierende Verbindungen. XIV. Mitteilung. Über Hydro-  
lysenprodukte und Aggregationsvorgänge in den Salzlösungen dreiwertiger  
Metalle, insbesondere in wäßrigen Chromisalzlösungen. (11. April 1932.)
- K. HELLER und C. L. WAGNER: Zur Anreicherung von Kaliumisotopen in  
Pflanzen. II. Mitteilung. (12. April 1932.)
- G. TRÖMEL und H. MÖLLER: Die Bildung schwerlöslicher Calciumphosphate  
aus wäßriger Lösung und die Beziehungen dieser Phosphate zur Apatit-  
gruppe. (12. April 1932.)
- C. KRÖGER: Zur heterogenen Katalyse binärer Gasreaktionen. II. (14. April 1932.)
- C. WEYGAND und W. GRÜNTZIG: Über die alternierenden Schmelzpunkte in  
homologen Reihen. (14. April 1932.)
- C. WEYGAND und W. GRÜNTZIG: Das Polymorphensystem der natürlichen ein-  
säurigen Triglyceride. (14. April 1932.)
- A. KRAUSE und A. LEWANDOWSKI: Über Silberferrite. V. Mitteilung. Der  
Alterungsprozeß des Orthoferrihydroxyds und die Konstitution des Goethits.  
(16. April 1932.)
- H. ELSNER v. GRONOW und W. WEYL: Die Kristallisationsfläche unterkühlter  
Flüssigkeiten. (16. April 1932.)
- FR. HAHN und R. KEIM: Die Zusammensetzung analytischer Bariumsulfat-  
niederschläge. (17. April 1932.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so-  
weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige  
Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 205, Heft 4

Mai 1932

## Über die Basizität der seltenen Erden

VON GÜNTHER ENDRES

Mit 2 Figuren im Text

### I. Einleitung

Als Maß für die Stärke der Basen gilt die Größe ihrer Dissoziationskonstanten. Die Methoden, die im allgemeinen eine Bestimmung dieser Konstanten erlauben, führen bei schwerlöslichen Metallhydroxyden zu keinem Ergebnis. Infolgedessen sind auch die Dissoziationskonstanten der Hydroxyde der seltenen Erden nicht bekannt. Alle Autoren, die die Basizitätsunterschiede dieser Gruppe zu erfassen suchten, nahmen zu indirekten Methoden Zuflucht, zumeist zu der Bestimmung des Hydrolysengrades vergleichbarer Erdsalze. Ihre Ergebnisse gestatten zwar, die seltenen Erden in einer nach der Basizität abgestuften Reihe zu ordnen, jedoch führen sie — je nach spezieller Methode und Wahl des Salzes — zu verschiedenen basischen Reihenfolgen.

R. J. MEYER und E. BODLÄNDER<sup>1)</sup> haben den Hydrolysengrad von Erdchloriden mit Hilfe der elektrometrischen Bestimmung der  $H^+$ -Konzentrationen untersucht und führen folgende basische Reihenfolge an: La, Pr, Nd, Gd, Sm, Y, Dy, Er. Die außerordentlich kleinen Hydrolysengrade veranlaßten später R. J. MEYER<sup>2)</sup>, die festgestellten Inkontinuitäten der Basizitäten nicht mehr für entscheidend zu halten, weil die gemessenen  $H^+$ -Konzentrationen zu klein sind und die Werte sich zu nahe an der Fehlergrenze bewegen.

Auf gleiche Weise haben I. H. KLEINHEKSEL und H. C. KREMERS<sup>3)</sup> die Acidität von Erdchloridlösungen bestimmt. Die Autoren finden folgende Reihe, nach abnehmender Basizität geordnet: Dy, La, Pr, Nd, Sm, Y und haben für die absonderliche Stellung von Dysprosium keine Erklärung.

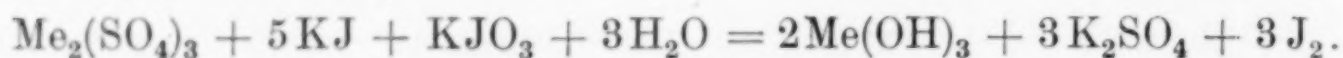
<sup>1)</sup> R. J. MEYER u. E. BODLÄNDER, Naturw. 2 (1914), 786.

<sup>2)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 229, Anm.

<sup>3)</sup> I. H. KLEINHEKSEL u. H. C. KREMERS, Journ. Am. chem. Soc. 50 (1928), 959.

Durch eine Bestimmung der Hydrolysengeschwindigkeit von Erdcarbonaten stellen BRINTON und JAMES<sup>1)</sup> fest, daß die Basizität von Lanthan bis Ytterbium ständig fällt. Yttrium ist zwischen Dysprosium und Erbium eingereiht.

KATZ und JAMES<sup>2)</sup> bestimmen die bei der Hydrolyse von Erdsulfaten auftretende freie Säure in bekannter Weise jodometrisch nach der Gleichung:



Sie finden, daß die ausgeschiedene Jodmenge mit steigender Ordnungszahl wächst, daß also die Hydrolyse der Erdsulfate in gleicher Weise zu-, die Basizität abnimmt.

Von L. WÖHLER und M. GRÜNZWEIG<sup>3)</sup> liegt eine Arbeit über den Zersetzungsdruck der Erdsulfate vor. Dieses Verfahren läßt keinen brauchbaren Schluß auf die Basizität der Erden zu, wie ihre Reihenfolge zeigt: La, Y, Cp, Er, Pr, Nd, Gd, Sm, Sc.

Eine neue Möglichkeit, einen Einblick in die basischen Abstufungen dieser Gruppe zu gewinnen, ergab sich aus den Arbeiten von W. PRANDTL<sup>4)</sup> und Mitarbeitern über die Trennung der seltenen Erden auf basischem Wege. Sie erreichten ihr Ziel durch fraktionierte Fällung der Erden mit Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumnitrat und ammoniakbindenden Schwermetallsalzen. Im Verlauf jener Untersuchungen wurde von ihnen festgestellt, daß die Ausfällung der Erden mit überschüssigem Ammoniak durch Zusatz von Ammonium- und Cadmiumnitrat mehr oder minder unvollständig bleiben kann. Dieser Befund bildete die Grundlage für eine Methode zur Bestimmung der Basizitätsverhältnisse der seltenen Erden.

## II. Die Methode

Die Anwendung des M. W. G. auf die Reaktion zwischen Erdmetall- und Hydroxylionen führt zu der Beziehung:

$$[\text{Me}^{+++}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = k \cdot [\text{Me}(\text{OH})_3]. \quad (\text{I})$$

Für zwei verschiedene Erden  $\text{Me}_I$  und  $\text{Me}_{II}$  gilt:

$$[\text{Me}_I^{+++}] \cdot [\text{OH}_I^-]^3 = k_I \cdot [\text{Me}_I(\text{OH})_3] \quad (\text{II})$$

$$[\text{Me}_{II}^{+++}] \cdot [\text{OH}_{II}^-]^3 = k_{II} \cdot [\text{Me}_{II}(\text{OH})_3]. \quad (\text{III})$$

<sup>1)</sup> P. BRINTON u. C. JAMES, Journ. Am. chem. Soc. **43** (1921), 1446.

<sup>2)</sup> S. H. KATZ u. C. JAMES, Journ. Am. chem. Soc. **36** (1914), 779.

<sup>3)</sup> L. WÖHLER u. M. GRÜNZWEIG, Ber. **46** (1913), 1726.

<sup>4)</sup> W. PRANDTL, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 209; vgl. auch E. WILKE-DÖRFURT u. O. SCHLIEPHAKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 130.



Es ist möglich, das Verhältnis von  $k_I[\text{Me}_I(\text{OH})_3]$  zu  $k_{II}[\text{Me}_{II}(\text{OH})_3]$  auf Grund folgender Erwägungen experimentell zu ermitteln.

In zwei gleich zusammengesetzten Ammoniak-Cadmiumnitrat-Ammoniumnitrat-Lösungen, d. h. also in zwei Lösungen vom gleichen  $p_H$ , möge sich in der einen das Gleichgewicht zwischen  $\text{Me}_I$ -Ionen und Hydroxylionen, in der anderen das zwischen  $\text{Me}_{II}$ -Ionen und Hydroxylionen einstellen. Von beiden Erden möge ein Bruchteil als Hydroxyd gefällt werden. Wird vorausgesetzt, daß die Übereinstimmung des  $p_H$  trotz des unterschiedlichen Verbrauchs von Hydroxylionen in den beiden Gleichgewichtslösungen erhalten geblieben ist, dann liefert die Division von Gleichung (II) durch Gleichung (III) die Gleichung (IV):

$$\frac{[\text{Me}_I^{+++}]}{[\text{Me}_{II}^{+++}]} = \frac{k_I [\text{Me}_I(\text{OH})_3]}{k_{II} [\text{Me}_{II}(\text{OH})_3]} \quad (\text{IV})$$

oder:

$$\frac{[\text{Me}_I^{+++}]}{[\text{Me}_{II}^{+++}]} = \frac{L p_{\text{Me}_I(\text{OH})_3}}{L p_{\text{Me}_{II}(\text{OH})_3}}. \quad (\text{V})$$

Gleichung (V) besagt, daß das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte unabhängig von der absoluten Höhe der Hydroxylionenkonzentration, oder von der absoluten Größe von Zähler und Nenner der linken Seite der Gleichung ist.

Die Überlegung soll nun durch ein Beispiel weitergeführt werden. Es mögen zwei Lösungen benachbarter Erden, eine Praseodym- und eine Neodymnitratlösung mit Hydroxylionen zur Reaktion gebracht werden und zwar in der Weise, daß von jedem der beiden Erdsalze ein Teil als Hydroxyd gefällt wird, ein Teil in Lösung bleibt. Nach Einstellung der Gleichgewichte sollen die Hydroxylionenkonzentrationen der beiden Lösungen übereinstimmen. Um diese Bedingung zu erfüllen, werden die Praseodym- und die Neodymlösung in zwei geeignete Ammoniak-Ammoniumnitrat-Cadmiumnitratlösungen von gleicher Zusammensetzung eingetragen. Der durch die Ausfällung von Erdhydroxyd bedingte Verbrauch an Hydroxylionen ändert, was hier nur behauptet, später aber bewiesen wird, infolge Pufferwirkung das  $p_H$  der angewandten Lösungen nicht. Es ist also nach Ablauf der Reaktion in den beiden Gleichgewichtslösungen die gleiche Hydroxylionenkonzentration vorhanden:

$$[\text{OH}_{\text{Pr}}^-] = [\text{OH}_{\text{Nd}}^-]. \quad (\text{VI})$$

Wird nun auf analytischem Wege der Gehalt an Praseodym in der einen, der von Neodym in der anderen Lösung bestimmt, dann ergibt

die Division der gefundenen Erdkonzentrationen, wie noch gezeigt werden wird, den Wert 1,70. Da die analytische Bestimmung nur die Summe der Praseodym- bzw. Neodymionen und des undissoziierten, gelösten Praseodym- bzw. Neodym-Hydroxyds ermittelt, haben wir vorerst zu schreiben:

$$\frac{[\text{Pr}^{+++} + \text{Pr}(\text{OH})_3]}{[\text{Nd}^{+++} + \text{Nd}(\text{OH})_3]} = 1,70. \quad (\text{VII})$$

Das Experiment hat nun ergeben, daß der Wert 1,70 unabhängig von der absoluten Hydroxylionenkonzentration der beiden Gleichgewichtslösungen ist, sofern nur Gleichung (VI) erfüllt ist. Aus dieser Tatsache folgt zwingend, daß die Konzentration der undissoziierten Erdhydroxyde gegenüber der Konzentration der Erdionen nicht ins Gewicht fällt. Denn, nur wenn die additiven Glieder  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  so klein sind, daß sie vernachlässigt werden können, ist die Unabhängigkeit des Wertes 1,70 von der absoluten Hydroxylionenkonzentration durch das M. W. G. zu erklären. Nur dann geht Gleichung (VII) in Gleichung (V) über. Es ist also:

$$\frac{[\text{Pr}^{+++}]}{[\text{Nd}^{+++}]} = 1,70 = \frac{L p_{\text{Pr}(\text{OH})_3}}{L p_{\text{Nd}(\text{OH})_3}}. \quad (\text{VIII})$$

Der gefundene Wert 1,70 stellt das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von Praseodym- und Neodymhydroxyd dar.<sup>1)</sup>

Es wird nun die sehr wahrscheinliche Annahme gemacht, daß innerhalb der seltenen Erden das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde gleich dem der Dissoziationskonstanten und somit dem der Basizitäten ist. Wir setzen den Quotienten  $[\text{Pr}(\text{OH})_3]/[\text{Nd}(\text{OH})_3]$  zweiter Annäherung gleich 1:

$$\frac{[\text{Pr}^{+++}]}{[\text{Nd}^{+++}]} = 1,70 = \frac{k_{\text{Pr}(\text{OH})_3}}{k_{\text{Nd}(\text{OH})_3}} \quad (\text{IX})$$

und folgern: Praseodym ist 1,7mal stärker basisch als Neodym.

### III. Die Pufferlösung

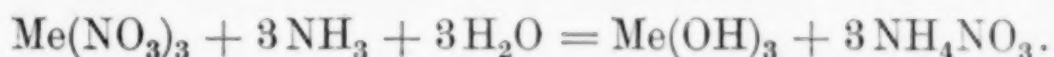
Die im vorigen Kapitel beschriebene Methode erfordert Lösungen, welche die zur Fällung der Erden notwendigen Hydroxylionen abgeben können, ohne ihr  $p_{\text{H}}$  zu ändern (Forderung I). Da die Löslichkeitsprodukte der Erdhydroxyde sehr klein sind, sind ferner nur

<sup>1)</sup> Der Einfachheit halber wurden in den Formeln nur die  $\text{Me}^{+++}$ -Ionen berücksichtigt. Dieses Unterlassen ist nicht wesentlich, weil die stufenweise Dissoziation von Hydroxyden benachbarter Erden sicher gleichartig vor sich geht, und deshalb der Wert 1,70 dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte gleicher Stufen entspricht.



Lösungen zu gebrauchen, deren  $p_H$  kleiner als 9 ist, denn nur unter  $p_H$  9 können analytisch bestimmbare Mengen Erde in Lösung bleiben (Forderung II). Beiden Forderungen können Ammoniaklösungen, die Cadmium- und Ammoniumnitrat enthalten, genügen. Der Kürze halber werden solche Lösungen im folgenden als Pufferlösungen bezeichnet.

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Erde und Pufferlösung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Durch den Ablauf der Reaktion wird die Ammoniak- und Ammoniumnitratkonzentration der Lösung geändert. Soll sich die dadurch bedingte  $p_H$ -Änderung nicht merklich geltend machen, dann muß der Erdumsatz so klein, die Ammoniak- und Ammoniumnitratkonzentration so groß sein, daß die durch die Gleichgewichtseinstellung verursachte Änderung dieser beiden Konzentrationen geringfügig bleibt. Forderung I verlangt also, daß die Pufferlösung eine hohe Ammoniak- und Ammoniumnitratkonzentration besitzt. Die notwendige hohe Ammoniakkonzentration erschwert nun aber sehr, die Forderung II zu erfüllen. Um hier den besten Ausgleich zu finden, wurden  $p_H$ -Bestimmungen durchgeführt.

Die Hydroxylionenkonzentration einer wäßrigen Ammoniaklösung wird durch einen Zusatz von Ammoniumnitrat, wie auch durch einen solchen von Cadmiumnitrat, das einen Teil des Ammoniak komplex bindet, vermindert. Die  $p_H$ -Bestimmungen haben ergeben, daß die Hydroxylionenkonzentration einer einmolaren Ammoniaklösung durch die oben angeführten Zusätze bis auf  $p_H$  7,5 sinken kann. Bei allen Lösungen, die eine höhere Ammoniakkonzentration (z. B. eine zweimolare) besitzen, ist es praktisch nicht mehr möglich, durch Zusatz von Ammonium- und Cadmiumnitrat das  $p_H$  so stark zu drücken. Infolgedessen stellt die einmolare Ammoniakkonzentration diejenige optimale Konzentration dar, bei der Forderung II noch erfüllt werden kann. Die Ammoniumnitratkonzentration wird zweckmäßig zu 1 Mol/Liter gewählt und das  $p_H$  nur durch einen wechselnden Cadmiumzusatz geändert. Den Einfluß der Cadmium-

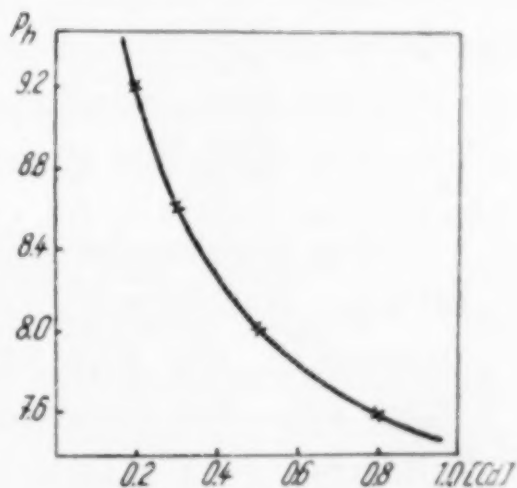


Fig. 1.  $p_H$ -Kurve

Die Kurve wurde nach der Indikatorenmethode erhalten

konzentration auf das  $p_H$  einer einmolaren Ammoniak-Ammonium-nitratlösung gibt die graphische Darstellung Fig. 1 wieder.

Der Beweis, daß Forderung I durch diese Pufferlösung erfüllt werden kann, wurde auf folgende Weise erbracht. Die Gleichung  $[Me^{+++}] \cdot [OH^-]^3 = k$  besagt, daß jede Hydroxylionenkonzentration im Gleichgewicht eine ganz bestimmte Erdkonzentration bedingt. Daraus kann man folgern: Stimmen in zwei Lösungen die Erdkonzentrationen überein, dann stimmen auch ihre Hydroxylionenkonzentrationen überein. Ist also trotz wechselnden Erdumsatzes, d. h. trotz des wechselnden Hydroxylionenverbrauchs, der Erdgehalt in den Pufferlösungen konstant geblieben, dann hat sich auch das  $p_H$  der Lösungen nicht geändert. Es wurde festgestellt, daß in 1 Liter einer Pufferlösung, die einmolar an Ammoniak und Ammoniumnitrat ist, bis zu 20 Millimol Erdhydroxyd ausgefällt werden können, ohne daß sich das  $p_H$  der Lösung innerhalb der Fehlergrenze ändert. Dieses Ergebnis ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1  
Neodym-Gleichgewichte  
NH<sub>3</sub>-Konzentration: 1 Mol/Liter  
NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Konzentration: 1 Mol/Liter  
Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Konzentration: 0,4 Mol/Liter

Zugegeben Millimol Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> pro Liter Pufferlösung:	Ausgefallen Millimol Nd(OH) <sub>3</sub> pro Liter	in Lösung Millimol Nd/Liter
10,0	8,3	1,7
15,0	13,4	1,6
20,0	18,3	1,7
40,0	37,4	2,6
60,0	56	4

Das Steigen der gelösten Neodymmenge bei dem Erdumsatz von 40 bzw. 60 Millimol/Liter ist durch den hohen Ammoniakverbrauch verursacht, der eine Abnahme der Hydroxylionenkonzentration zur Folge hat. Die notwendige Umsatzbeschränkung ist in keiner Weise hinderlich. Zu sämtlichen Gleichgewichtsversuchen wurden Pufferlösungen verwandt, die einmolar an Ammoniak und Ammoniumnitrat und 0,2 bis 1,05 molar an Cadmiumnitrat sind.

#### IV. Die Gleichgewichte

Methodik der Versuche<sup>1)</sup>: Zu Pufferlösungen von geeignetem Cadmiumgehalt werden Erdnitratlösungen gegeben und die Menge der entstandenen Hydroxydniederschläge auf gravimetrischem Wege ermittelt.

<sup>1)</sup> Näheres vgl. experimentellen Teil.



Die Gleichgewichtsversuche mit Praseodym- und Neodymnitrat wurden bei 25°, 50° und 100° durchgeführt. Über die gefundene Abhängigkeit der Praseodym- und Neodymkonzentrationen von dem Cadmiumgehalt der Pufferlösungen und von der Temperatur gibt Tabelle 2 Aufschluß:

Tabelle 2  
Die Erdkonzentrationen  
sind ausgedrückt in Millimol Erdnitrat pro Liter Pufferlösung

Temperatur	25°		50°		100°	
Cd-Konzentration Mol/Liter	Pr	Nd	Pr	Nd	Pr	Nd
0,375	2,2	1,0	1,3	0,7	1,0	0,6
0,400	3,6	1,7	2,2	1,2	1,5	0,9
0,425		2,7	3,1	1,8	2,8	1,7
0,450		4,0	4,6	2,6	4,06	2,43
0,475			7,3	3,9	5,76	3,33
0,500				5,5	7,27	4,28
0,525				8	9,33	5,47
0,550					12,0	7,14
0,575						8,92
0,600						12,12

Die Erdkonzentrationen wachsen mit zunehmendem Cadmiumgehalt und fallen mit steigender Temperatur. Die Hydroxylionenkonzentration der Pufferlösung ist (bei gleicher Cd-Konzentration) bei 100° größer als bei 25°, da die Erdkonzentration umgekehrt kleiner ist. Diese Tatsache ist durch eine mit steigender Temperatur zunehmende Abspaltung von Ammoniak aus dem Cadmiumkomplex zu erklären.

Bei 25° sind maximal 4 Millimol Erdmetallionen in 1 Liter Pufferlösung. Alle Versuche, eine größere Erdmenge mit einer geringeren Hydroxylionenkonzentration (z. B. bei Pr; Cd = 0,425) ins Gleichgewicht zu bringen, schlugen fehl, d. h. es trat kein Niederschlag auf oder es schieden sich erst nach langem Stehen basische Salze aus. Bei 50° ist es möglich, in reproduzierbarer Weise zu Lösungen zu gelangen, welche 8 Millimol Erdmetallionen im Liter enthalten, bei 100° können bis zu 12 Millimol Erdmetallionen mit der Hydroxylionenkonzentration der Pufferlösung im Gleichgewicht stehen. Dieses Ansteigen des Erdgehaltes mit der Temperatur ist vielleicht durch die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären.

Da die Fehlergrenze der Versuche bei 100° infolge der hohen Erdkonzentrationen am kleinsten ist, wurden die Gleichgewichtsversuche aller anderen Erden nur bei dieser Temperatur durchgeführt. Die gesamten zahlenmäßigen Ergebnisse sind in Tabelle 3 vereinigt:

Tabelle 3

Temperatur 100° Cd-Konzentration Mol/Liter	Millimol Me(NO <sub>3</sub> ) pro Liter Pufferlösung						
	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Y
0,20	0,1						
0,25	0,4						
0,30	1,85						
0,325	3,62	0,2					
0,35	8	0,42					
0,375	15	0,97	0,6				
0,40		1,52	0,95				
0,425		2,79	1,72				
0,45		4,06	2,43	0,4			
0,475		5,76	3,33	—			
0,50		7,27	4,28	0,69			
0,525		9,33	5,47	0,94			
0,55		12,0	7,14	1,20	0,5		
0,575			8,92	1,55	—		
0,60			12,12	2,06	0,77		
0,625				2,41	—		
0,65				2,98	1,20		
0,70				4,36	1,82		
0,75				5,74	2,43		0,8
0,80				7,75	3,20		1,1
0,85				10,0	4,25	0,65	1,4
0,90				12,6	5,35	0,83	1,7
0,95					6,50	0,96	2,04
1,00					7,94	1,20	2,4
1,05					10,3	1,52	2,96

Aus der Tabelle 3 ist zu entnehmen<sup>1)</sup>, daß z. B. 12,0 Millimol Praseodym oder 7,14 Millimol Neodym oder 1,20 Millimol Samarium oder 0,5 Millimol Gadolinium mit der Hydroxylionenkonzentration einer Pufferlösung, deren Cadmiumkonzentration 0,55 Mol/Liter beträgt, im Gleichgewicht stehen können. Die in dieser Pufferlösung vorhandenen Dysprosium- oder Yttriummengen sind so klein, daß sie analytisch nicht mehr zu bestimmen sind.

In 1 Liter einer Pufferlösung, die 1,05 Mol Cadmium enthält, sind nur 1,52 Millimol Dysprosium gelöst. Erbium oder gar Ytterbium, die schwächer basisch als Dysprosium sind, sind überhaupt nicht mehr in analytisch bestimmbarer Mengen in Lösung zu halten. Es ist das Löslichkeitsprodukt dieser Erdhydroxyde schon so klein, daß die Hydroxylionenkonzentration, die mit einer Ytterbiumkonzentration

<sup>1)</sup> Da die Abhängigkeit der Hydroxylionenkonzentration von der Erdkonzentration durch das M. W. G. gegeben ist, ist es möglich, — wenn für irgendeine Cadmiumkonzentration ein  $p_H$  festgelegt wird — graphisch mit Hilfe der Zahlen aus Tabelle 3  $[OH^-]$  über  $[Cd^{++}]$  aufzutragen. Die so erhaltenen Punkte liegen alle auf einer Kurve, die in ihrem Verlauf der  $p_H$ -Kurve auf S. 325 gleicht.



von beispielsweise 5 Millimol/Liter im Gleichgewicht steht, kleiner als  $10^{-7}$  ist. Sauer können nun aber niemals die angewandten Pufferlösungen reagieren. Es ist deshalb unmöglich, mit Hilfe der in dieser Arbeit angewandten Methode die Basizitätsverhältnisse aller derjenigen Elemente, die wesentlich schwächer basisch als Dysprosium sind, zu bestimmen.

#### V. Die Löslichkeitsprodukte

Im zweiten Kapitel wurde dargelegt, daß sich durch Division der Konzentrationen zweier Erden, die in Pufferlösungen von gleichem Cadmiumgehalt vorhanden sind, das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der betreffenden Erdhydroxyde zahlenmäßig angeben läßt. Um Raum zu sparen, sind in der folgenden Tabelle 4 nur die Praseodym- und Neodymkonzentrationen, welche mit der gleichen Hydroxylionenkonzentration im Gleichgewicht stehen, durcheinander dividiert.

Tabelle 4

Cd	Pr	Nd	Pr/Nd
0,45	4,06	2,43	1,67
0,475	5,76	3,33	1,73
0,50	7,27	4,28	1,70
0,525	9,33	5,47	1,70
0,55	12,0	7,14	1,68

Im Mittel: 1,70

Aus der Übereinstimmung der mit fünf verschiedenen Pufferlösungen ermittelten Quotienten geht eindeutig hervor, daß der Wert 1,70 unabhängig von der Größe der Hydroxylionenkonzentration ist. Dieses Ergebnis bestätigt die Aussagen, die auf Grund des M. W. G. gemacht wurden. Über die Abhängigkeit des Quotienten von der Temperatur läßt sich leider infolge der kleinen Unterschiede und der relativ geringen Genauigkeit der Versuche bei 25° und 50° nichts Bestimmtes aussagen.

Mit Hilfe der Zahlen aus Tabelle 3 erhält man für das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte folgende Mittelwerte:

Tabelle 5

Lp La(OH) <sub>3</sub> /Lp Pr(OH) <sub>3</sub> = 17	Lp Gd(OH) <sub>3</sub> /Lp Dy(OH) <sub>3</sub> = 6,7
Lp Pr(OH) <sub>3</sub> /Lp Nd(OH) <sub>3</sub> = 1,70	Lp Gd(OH) <sub>3</sub> /Lp Y(OH) <sub>3</sub> = 3,4
Lp Nd(OH) <sub>3</sub> /Lp Sm(OH) <sub>3</sub> = 5,9	Lp Y(OH) <sub>3</sub> /Lp Dy(OH) <sub>3</sub> = 2
Lp Sm(OH) <sub>3</sub> /Lp Gd(OH) <sub>3</sub> = 2,37	

Die basischen Abstufungen zwischen den einzelnen Gliedern der seltenen Erden sind nicht gleichmäßig. Bemerkenswert ist die große

basische Ähnlichkeit von Praseodym und Neodym, wie auch die von Samarium und Gadolinium, obwohl zwischen diesen beiden Erden noch Europium steht. Relativ große Basizitätsunterschiede bestehen zwischen Neodym und Samarium und zwischen Gadolinium und Dysprosium. In ersterem Fall ist das Element 61, im letzteren das Element Terbium übergegangen. Einen sehr großen basischen Sprung weist der Übergang von Lanthan nach Praseodym auf. Zwischen beiden steht Cer, das nicht untersucht wurde, da es sich in ammoniakalischer Lösung leicht oxydiert.

Setzt man das Löslichkeitsprodukt von Yttriumhydroxyd gleich 1, dann ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle 6

Element	39	57	59	60	62	64	66
	Y	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy
Basizitätsverhältnis	1	1300	80	47	8	3,4	0,5

Nach den Überlegungen von G. v. HEVESY<sup>1)</sup> hat die Abschwächung des heteropolaren Charakters der Hydroxyde der seltenen Erden ihre Ursache in der Zunahme der Bindungsfestigkeit der Valenzelektronen mit steigender Kernladungszahl. Es findet nun beim Übergang von Yttrium zu seinem höheren Homologen, zu Lanthan eine Zunahme des Löslichkeitsprodukts um drei Zehnerpotenzen statt; von der gleichen Größenordnung ist der Unterschied zwischen den Löslichkeitsprodukten von Lanthan- und Dysprosiumhydroxyd. Daraus kann man folgern, daß die Bindungsstärke der Valenzelektronen von Dysprosium und Yttrium fast übereinstimmt.

#### VI. Basizität und Ionenradius

Auf Grund der vorliegenden Befunde ist die Möglichkeit gegeben, das Sinken der Basizität mit steigender Ordnungszahl zu anderen Abstufungen charakteristischer Eigenschaften der seltenen Erden — wie z. B. der Ionenradien — in Beziehung zu setzen.

V. M. GOLDSCHMIDT, BARTH und LUNDE<sup>2)</sup> haben die Molekularvolumina der Oxyde der seltenen Erden genau bestimmen können. Die Autoren finden eine ungleichmäßige, aber stetige Abnahme des Molvolumens von Lanthan bis Cassiopeium und nennen diese Erscheinung Lanthanidenkontraktion. Mit Hilfe der GOLDSCHMIDT'schen

<sup>1)</sup> G. v. HEVESY, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 217.

<sup>2)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE, Det. norsk Vid. Akad. i. Oslo. Skr. I, M.-N. Kl. (1925), Nr. 7.



Ergebnisse haben H. G. GRIMM und H. WOLFF<sup>1)</sup> die Ionenradien der Erdelemente berechnet, auf die hier Bezug genommen wird. Nach ihren eigenen Angaben kann in den Absolutwerten ein Fehler von 10% und mehr stecken, jedoch dürfte der Gang der Zahlenreihe den wirklichen Verhältnissen wesentlich nahekommen. Man kann daher annehmen, daß die Ionenradienquotienten, die in Tabelle 7 mit den Quotienten der Löslichkeitsprodukte verglichen werden, mit nur geringen Fehlern behaftet sind.

Tabelle 7

I II	$r_I/r_{II}$	$Lp_I/Lp_{II}$
Pr/Nd	1,010	1,70
Sm/Gd	1,013	2,37
Nd/Sm	1,031	5,9
Gd/Dy	1,035	6,7
La/Pr	1,103	17

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß mit der Zunahme der Ionenradienquotienten in ähnlicher Weise ein Ansteigen der  $Lp$ -Quotienten verbunden ist. Durch eine graphische Darstellung läßt sich der Zusammenhang zwischen Basizität und Ionenradius veranschaulichen. Trägt man in einem Koordinatensystem den Logarithmus der Verhältniszahlen von Tabelle 6 als Funktion der Ordnungszahlen auf, in einem zweiten System die Ionenradien ebenfalls als Funktion der Ordnungszahlen, dann erhält man nebenstehende Kurven:

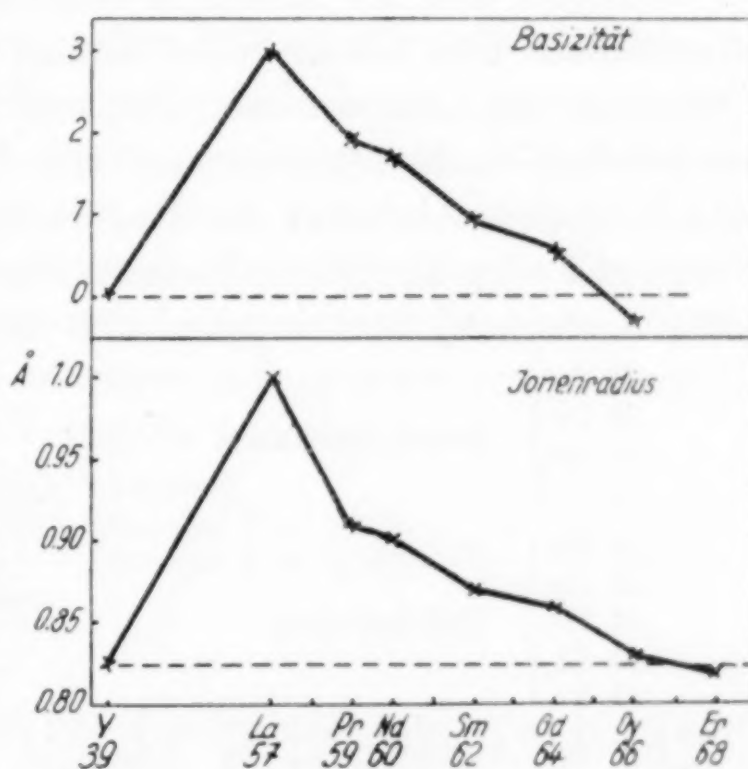


Fig. 2. Basizität und Ionenradius

Der Verlauf der Kurven<sup>2)</sup> läßt eindeutig erkennen, daß zwischen Ionenradius und Basizität ein paralleler Gang besteht. Hiermit im Einklang stehen die

<sup>1)</sup> H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Z. phys. Chem. 119 (1926), 266.

<sup>2)</sup> Bemerkt sei, daß die schwere Trennbarkeit von Pr-Nd oder Sm-Eu-Gd sich ohne weiteres den Kurven entnehmen läßt.

Ergebnisse von H. G. GRIMM<sup>1)</sup>, der an größerem Material nachgewiesen hat, daß der Gang zahlreicher physikalischer Eigenschaften derselbe ist wie der der entsprechenden Radiumen. Für die seltenen Erden hat G. v. HEVESY (l. c.) gezeigt, daß die Molekularvolumina der Sulfat-Oktohydrate und die Ionenradien in ähnlicher Weise kleiner werden. Daß gerade innerhalb der seltenen Erden der Zusammenhang zwischen Ionenradius und Basizität so klar hervortritt, ist durchaus zu verstehen, denn es bleibt — beim Übergang von einem Element zum andern — sowohl die Ladung der Ionen wie auch ihre äußere Elektronenschale die gleiche.

In der basischen Reihe steht Yttrium vor Dysprosium, während in der Reihe der Ionenradien Yttrium seinen Platz kurz hinter Dysprosium hat. Der Unterschied ist nicht groß. Auf jeden Fall ist Yttriumhydroxyd eine Base von fast gleicher Stärke wie Dysprosiumhydroxyd.

#### VII.<sup>1)</sup> Die Einteilung der seltenen Erden

Der aufgefundene Parallelismus gestattet, an Hand des Ganges der Ionenradien die Abnahme der Basizität sämtlicher seltenen Erden zu verfolgen und die Erden in basisch zusammengehörige Gruppen einzuteilen. Den GRIMM'schen Zahlen ist zu entnehmen, daß beim Übergang von Lanthan nach Cer, von Neodym nach Samarium, von Gadolinium nach Terbium und von Thulium nach Ytterbium ein relativ starkes Absinken des Radius stattfindet. Faßt man nun die Erden mit sehr ähnlichem Ionenradius, also von sehr ähnlicher Basizität zusammen, dann ergeben sich folgende Gruppen:

58 Ce	} Neodymerden	62 Sm	} Gadolinerden
59 Pr		63 Eu	
60 Nd		64 Gd	
61 —			
65 Tb	} Erbinerden	70 Yb	} Ytterbinerden
66 Dy		71 Cp	
67 Ho			
68 Er			
69 Tu			

Es ist vorteilhaft, in Analogie zu der bisherigen „mineralogischen“ Einteilung die Neodym- und Gadolinerden als Untergruppen der Cererden, die Erbin- und Ytterbinerden als Untergruppen der Yttererden zu bezeichnen:

Cererden	{ Neodymerden
	{ Gadolinerden
Yttererden	{ Erbinerden
	{ Ytterbinerden

<sup>1)</sup> H. G. GRIMM, Z. phys. Chem. 122 (1926), 177.



Die vorgeschlagene Einteilung läßt sich durch physikalische und chemische Eigenschaften der seltenen Erden stützen. Es zeigt sich, daß die Neodym- und Erbinerden, wie auch die Gadolin- und Ytterbinerden verwandte Züge aufweisen, daß sich die Eigenschaften der Cererden bei den Yttererden wiederholen. So können die Anfangsglieder der Neodym- und Erbinerden vierwertig, die Anfangsglieder der Gadolin- und Ytterbinerden zweiwertig auftreten. Die beiden Maxima des Paramagnetismus liegen innerhalb der Neodym- und Erbinerden. Für die Gegenüberstellung, Neodym- und Erbinerden auf der einen, Gadolin- und Ytterbinerden auf der anderen Seite, spricht auch die Farbe der Ionen. Während die ersteren fast alle gefärbt sind, zeigen die letzteren in sichtbarem Gebiet nur eine schwache oder gar keine Absorption.

Zum Schluß sei bemerkt, daß Basizität, Ionenradius, Wertigkeit, Farbe und Paramagnetismus auf eine gemeinsame Wurzel zurückgehen, und zwar durch die jeweilige Elektronenanordnung in der N-Schale bestimmt werden.<sup>1)</sup> So erklärt es sich, daß alle erwähnten Eigenschaften in die vorgeschlagene Einteilung sich zwanglos einfügen können.

#### Experimenteller Teil

Alle quantitativen Versuche (über 200) sind im wesentlichen in gleicher Weise durchgeführt. Es genügt deshalb, an nur einem Beispiel auf die experimentellen Einzelheiten einzugehen. Ein Neodymversuch bei 100° sei herausgegriffen. Es ist hier die Neodymkonzentration einer Pufferlösung zu bestimmen, die 0,525 molar an Cadmiumnitrat und einmolar an Ammoniak und Ammoniumnitrat ist. Da die Gleichgewichtslösung 100 cm<sup>3</sup> betragen soll, werden unter Berücksichtigung der Titer folgende Volumina benötigt:

20,0	cm <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(5 molar)
24,31	cm <sup>3</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(2 molar F = 1,08)
28,2	cm <sup>3</sup>	NH <sub>3</sub>	(4 molar F = 0,887)
16,62	cm <sup>3</sup>	Wasser	
<hr/>			
89,13	cm <sup>3</sup>		

Die Wassermenge berechnet sich aus den noch fehlenden 10,87 cm<sup>3</sup> der Neodymnitratlösung. Die Lösungen werden aus Büretten in angegebener Reihenfolge in eine Druckflasche gegeben. Die klare Pufferlösung (89,1 cm<sup>3</sup>) wird nun in der gut verschlossenen Flasche in einem Thermostaten etwa 6 Stunden auf 100° erhitzt. Dieses mehrstündige Erhitzen ist notwendig, da das p<sub>H</sub> der Pufferlösung erst nach einigen

<sup>1)</sup> Die Wiederholung der Eigenschaften der Cererden durch die Yttererden macht die Annahme in hohem Grade wahrscheinlich, daß von den 14 einzu bauenden Elektronen je 7 einem Niveau angehören.

Stunden konstant wird. Alsdann wird zu der heißen Lösung unter lebhaftem Schütteln 10,87 cm<sup>3</sup> Neodymnitratlösung (= 2 Millimol Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 0,336 g Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hinzugefügt und die Lösung 12 Stunden auf 100° gehalten: Das Gesamtvolumen der Gleichgewichtslösung beträgt jetzt 100 cm<sup>3</sup>, wodurch die Cadmium-, Ammoniak- und Ammoniumnitratkonzentration ihre vorgeschriebenen Werte erreicht.

Der entstandene Neodymniederschlag wird zu gegebener Zeit rasch auf einer mit heißem Wasser vorgewärmten Glasfilternutsche scharf abgesaugt. Das Filtrieren muß in 1—2 Minuten geschehen sein, damit die Abkühlung der Lösung in engen Grenzen bleibt. Da sich das im Niederschlag neben wenig Cadmium vorhandene Neodymhydroxyd leichter bestimmen läßt, als jene kleine Neodymmenge, die sich im Filtrat neben sehr großen Cadmiummengen in Lösung befindet, wird nur der Niederschlag weiter verarbeitet. Der nicht gewaschene Neodymniederschlag wird auf dem Glasfilter in Salpetersäure gelöst. Da das ausgefällte Hydroxyd stets cadmiumhaltig ist, wird die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Cadmiumsulfid wird mittels Glasfilternutsche entfernt und in dem Filtrat das Neodym in der Hitze durch Oxalsäure gefällt. Beim Verglühen des Oxalats wurden 0,245 g Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kontrollversuch: 0,243 g) erhalten. In 100 cm<sup>3</sup> der Pufferlösung sind also 0,336 — 0,244 = 0,092 g Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten, was einer Neodymionenkonzentration von 5,47 Millimol/Liter entspricht.

#### Zusammenfassung

Es wird das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde von sechs seltenen Erden und von Yttriumhydroxyd nach einer neuen Methode bestimmt. Es wird festgestellt, daß ein paralleler Gang zwischen Ionenradius und Basizität innerhalb der seltenen Erden besteht. Die Ergebnisse erlauben, die Erden in basisch ähnliche Gruppen zusammenzufassen und die Einteilung durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Erden zu rechtfertigen.

Die Erdoxyde wurden mir von Herrn Prof. Dr. W. PRANDTL zur Verfügung gestellt. Hierfür und für seine jederzeit gewährte Unterstützung sage ich meinem hochverehrten Lehrer ergebensten Dank.

**München**, Chemisches Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1932.



## Untersuchungen über Calciumaluminate. II.

### Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 40° C

VON GUNNAR ASSARSSON

Mit 3 Figuren im Text

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurden die Hauptzüge der Kristallisationserscheinungen erörtert, die sich beim Mischen von frisch bereiteten Calciumaluminatlösungen und Kalkwasser bei 20° abspielen. Diese Reaktionen sind von besonderem Interesse für den Abbindeprozeß des Portlandzements. Wenn die Temperatur erhöht wird, treten Verhältnisse ein, die normalerweise beim Abbinden dieses Zements nicht verwirklicht werden. Sie sind jedoch nicht nur von rein theoretischem Interesse, weil sie uns erweiterte Möglichkeiten darbieten, diejenigen Produkte zu beurteilen, die erzeugt werden unter Mitwirkung der durch die Hydratation gesteigerten Temperatur des abbindenden Schmelzzements. Auch für die Verhältnisse beim Dampfhärten des Zements sind die bei höherer Temperatur gewonnenen Ergebnisse von Bedeutung. Die Temperatur von 40° wurde gewählt, weil die Verhältnisse der Lösungen erst zwischen 30° und 40° komplizierter werden. Zwischen 20° und 30° verändern sich dagegen die Eigenschaften der Lösungen nur wenig.

Frisch hergestellte und gealterte Lösungen verhalten sich in mehreren Hinsichten verschieden. Für das Zement sind die Eigenschaften der sich um die Klinkerkörner bildenden Lösungen von entscheidender Bedeutung; die sich immer neu bildenden Lösungen entsprechen den möglichst frisch bereiteten Mischungen von Kalkaluminat- und Kalklösung. Nur Mischungen dieser Art werden daher in dieser Arbeit berücksichtigt.

Wie bei 20° lassen sich die Gleichgewichte zwischen Bodenkörpern und Lösungen auch bei 40° nicht ohne eingehendere Studien beurteilen. Bis auf weiteres soll daher die Kristallisation nur von präparativem Gesichtspunkt aus behandelt werden.

<sup>1)</sup> G. ASSARSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 385.

### Methodisches

Im allgemeinen hat sich dieselbe Methodik, die bei 20° verwendet wurde, als zweckmäßig erwiesen. Wie bei dieser Temperatur wurden die Mutterlösungen durch Mischen von Kalkaluminatlösungen und Kalkwasser hergestellt. Die Aluminatlösungen wurden bei 20° auf dreierlei Herstellungsweisen bereitet: erstens durch Lösen des regulären Tricalciumaluminat-Hexahydrats, zweitens durch Auflösung von Al-Metall in Kalkwasser. Schließlich wurde auch reines Monocalciumaluminat verwendet. Von der zuletzt erwähnten Lösung, der monoaluminatischen, wurden zwei Arten verwendet, die verschiedene Eigenschaften zeigen. Als Ausgangsmaterial beim Bereiten der einen Art wurde anhydriertes Monocalciumaluminat verwendet, das durch zweimaliges Erhitzen von molaren und mit Wasser durchtränkten Mengen von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dargestellt worden war. Das Erhitzen wurde bis zu 1430—1450° getrieben und diese Temperatur wurde in 3 Stunden gehalten. Im Aluminat konnte dann mittels WHITE's Reagens<sup>1)</sup> kein freier Kalk nachgewiesen werden. Die von diesem Aluminat bereiteten Lösungen (Lösungen A) enthalten gewöhnlich 150 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 100 cm<sup>3</sup>. Wenn andererseits die Mischung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  nur bis 1380—1400° ohne Wasserbehandlung erhitzt wird, muß die Mischung vier- bis fünfmal erhitzt werden, ehe das Aluminat ganz frei von nicht gebundenem Kalk ist. Dabei sintert die Mischung nicht. Das so hergestellte Aluminat gibt Lösungen, die sehr instabil sind. Der größte erreichbare Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist gewöhnlich kleiner als 80 mg in 100 cm<sup>3</sup>. Lösungen dieser Art (B) wurden nur in einzelnen Fällen verwendet.

Die Mutterlösungen wurden in folgender Weise hergestellt. Nachdem die Kolben in die Thermostaten eingestellt worden waren, wurde rasch die berechnete Menge von Kalkwasser in geeigneter Verdünnung in die Kolben eingegossen. Die Aluminatlösung, die vorher ebenfalls rasch auf 40° erhitzt worden war, wurde dann in berechneten Mengen in die Kolben übergeführt. Es erwies sich als nicht ratsam, die nur mit Kalkwasser oder mit Aluminatlösung gefüllten Kolben länger als absolut notwendig im Thermostat aufzubewahren, weil die Lösung bei den Grenzflächen der Kolben eine veränderte Konzentration annimmt, wodurch nicht reproduzierbare Verhältnisse verursacht werden. Das Verfahren wurde auch derart verändert, daß die Kalklösung so viel über 40° erhitzt wurde, daß beim Mischen mit einer Aluminatlösung von 20° die Endtemperatur 40° erreicht wurde. Beide Verfahren gaben übereinstimmende Ergebnisse. Die beschriebene Versuchsanordnung war notwendig, um möglichst frisch bereitete Lösungen zu erhalten und um möglichst rasche Ausführung der Versuche zu erzielen. In allem konnten die Versuche — Auflösung des Monoaluminats, Filtrieren und Analysieren der Lösungen und Fertigstellen der Mischung — in 2 Stunden ausgeführt werden.

Auf dieselbe Weise wurden die Lösungen, die von Al-Metall und Kalkwasser bei 20° hergestellt worden waren, behandelt. Das Auflösen des Metalls beansprucht höchstens 2 Stunden, wenn man eine hinreichende Menge Metall reagieren läßt.

Wenn die Anfangsmischung sehr hohe Al-Konzentration enthalten soll, so ist die Reproduzierbarkeit der Versuche ein wenig beschränkt, weil die Aluminat- und Kalklösungen nicht ideal schnell miteinander gemischt werden können; doch zeigen die Ergebnisse auch in diesen Fällen gute Übereinstimmung.

<sup>1)</sup> H. WHITE, Ind. Eng. Chem. 1 (1909), 5.



Im allgemeinen wurden die Monoaluminatlösung und die von Al-Metall hergestellte Lösung verwendet. Nur in einzelnen Fällen kam die gesättigte Lösung des regulären Trialuminats zur Anwendung.

Die Versuchskolben waren Jenaer Erlenmeyerkolben, die durch Kautschukstöpseln verschlossen wurden.

Die Bestimmung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaO}$ -Gehalte wurden mikroanalytisch ausgeführt. In mehreren Fällen, wenn die Bodenkörper zum Teil sehr hart an den Wänden der Kolben haften, können die Analysen der wahren durchschnittlichen Zusammensetzung der gesamten Produkte nicht entsprechen. Sie zeigen dann eine mittlere Zusammensetzung von jenem Teil der Kristallite, der aus dem Kolben durch Reiben mit einem Glasstab ausgekratzt werden konnte. Dies trifft besonders für jene Versuche zu, in denen reguläres Trialuminat oder Al-Hydroxyd sich bildet. Dies verhindert jedoch nicht die Beurteilung der Bodenkörper. Es ist nämlich nur die Veränderung der Mutterlauge während der Versuche, die aus den Analysen der Bodenkörper nicht genau ermittelt werden kann; direkte Bestimmungen der Mutterlauge sind aber immer ausgeführt worden.

Die Trennung der Bodenkörper von der Mutterlauge durch rasches Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe führt keine Veränderungen der Zusammensetzung mit, wie mehrmals unter dem Polarisationsmikroskop kontrolliert worden ist. Die Überführung der Bodenkörper zum Filter, das Waschen derselben mit Wasser, mit Alkohol und mit Äther beansprucht im ganzen nur  $\frac{1}{2}$  Minute, wenn die Bodenkörper nicht zu feinkörnig sind. Während dieser Zeit bilden sich keine merkbaren Mengen neuer Kristallarten. Zudem kann die geringe Menge von Waschwasser nur sehr unbedeutende Mengen von Kristalliten lösen. Auch dürfte die dehydratisierende Einwirkung des Alkohols während dieser kurzen Zeit als sehr unbedeutend angesehen werden. Mehrere Versuche wurden jedoch angestellt, um die Wasserentziehung des Alkohols festzustellen; anstatt Alkohol wurde nach WILLSTÄTTER und KRAUT<sup>1)</sup> Aceton verwendet; keine Einwirkung wurde jedoch ermittelt. Der Kostspieligkeit wegen wurde das Trocknen mit Aceton nur bei solchen Versuchen verwendet, in denen sehr feinverteilte Bodenkörper vorlagen. Die feinkörnigen Formen der Bodenkörper, die besonders von Al-Hydroxyd erzeugt werden, sind jedoch immer in dieser Weise gut filtrierbar; wenn man nicht große Mengen von Bodenkörpern wünscht, kann die Trennung binnen einer Minute erledigt werden.

Die allmählich, oft im Verlauf eines halben Jahres kristallisierenden Bodenkörper wurden von Zeit zu Zeit unter dem Polarisationsmikroskop in geeigneten Immersionsflüssigkeiten optisch untersucht und die Ergebnisse mit den Analysen verglichen.

Die Lichtbrechung der Kristallite ist in weißem Licht, und die Brechungsindizes der Immersionsflüssigkeiten sind im Na-Licht ermittelt worden.

Wasserthermostate wurden verwendet; die Temperatur schwankte um weniger als einen Grad.

In den nachfolgenden Tabellen kann nur eine Auswahl der angestellten Versuche angeführt werden.

### Verbindungen

Betreffs der Verbindungen muß auf die frühere Arbeit hingewiesen werden. Einzelne vervollständigte Angaben werden jedoch hinzugefügt.

<sup>1)</sup> R. WILLSTÄTTER u. H. KRAUT, Ber. 57 (1924), 1082.

$\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Den früher angeführten Bestimmungen der Lichtbrechung sind noch einige Angaben hinzuzufügen. ASHTON und WILSON<sup>1)</sup> fanden  $n_\omega = 1,576$ ,  $n_e = 1,546$ . Von FRY<sup>2)</sup> wurde  $n_\omega = 1,644$ ,  $n_e = 1,446$  ermittelt.

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ . Das bei 40° gebildete Tetraaluminat zeigt dieselbe charakteristische Ausbildungsform und ähnliche geringe Achsenwinkel wie bei 20°. FORSÉN<sup>3)</sup> gibt einen Wassergehalt von 13 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  an. Sowohl die früher als auch die unten angeführten Analysen zeigen jedoch stets einen höheren Wassergehalt, der wenigstens 13,5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  ist.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?). Diese von THORVALDSON, GRACE und VIGFUSSON<sup>4)</sup> angegebene Verbindung ist auch bei 40° nicht rein erhalten worden. Die Kristalle deren Lichtbrechung mit derjenigen der von den genannten Autoren hergestellten Aluminate übereinstimmt, erreichen oft eine größere Dicke als bei 20°. Eine entscheidende Bestimmung, ob dieses Aluminat sowie das Tetra- und das Dialuminat zweiachsige Kristalle bildet, konnte jedoch nicht einwandfrei erreicht werden.

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Diese Verbindung wird unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ziemlich rein erhalten. Der Wassergehalt beträgt wahrscheinlich 9  $\text{H}_2\text{O}$  anstatt 8 oder 8,5  $\text{H}_2\text{O}$ , wie früher indirekt aus Mischungen berechnet wurde. Das Dialuminat wird bei 40° oft in ziemlich großen und dicken Kristallen erhalten. Sie zeigen Interferenzfarben in grau oder blau erster Ordnung, wenn sie senkrecht zu den sechsseitigen Tafeln im Mikroskop unter gekreuzten Nicholen beobachtet werden. Die direkte Messung zeigte, daß der Achsenwinkel sehr klein ist ( $2V = 8^\circ$ ). Der optische Charakter ist negativ. Eine genaue Ermittlung der Indizes der verschiedenen Strahlen war nicht erreichbar. Die Aluminatkristalle sind wahrscheinlich als zweiachsig aufzufassen. Früher wurden die Kristalle als hexagonal beschrieben; die Zweiachsigkeit ist jedoch bei den bei 20° hergestellten dünnen Kristallen nicht möglich nachzuweisen.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Das reguläre Trialuminat zeigt einige kristallographische Eigentümlichkeiten. Die zuerst aus Lösungen erhaltenen Kristalle dieses Aluminats besitzen eine Lichtbrechung von genau 1,604. Bei fortschreitender Kristallisation werden oft Kristalle gebildet, die bedeutend höhere Lichtbrechung erreichen (bis zu 1,625) (vgl. auch S. 348).

In einzelnen Fällen kommen auch zwei andere hexagonale Aluminate vor. Sie wurden durch ihre optischen Eigenschaften identifiziert. Die Zusammensetzung konnte nie ermittelt werden, weil sie nur in Mischungen mit anderen Aluminaten nachgewiesen worden sind. Die optischen Konstanten des einen Aluminats sind etwa  $n_\omega = 1,535$  und  $n_e = 1,520$ , die des anderen  $n_\omega = 1,549$  und  $n_e = 1,527$ .

Aluminiumhydroxyd. Das Hydroxyd wurde durch freiwillige Zerlegung von Monoaluminatlösungen erhalten. Die sehr instabile Lösung B (vgl. oben) schlägt das Hydroxyd schnell als sehr kleine Körner nieder, die keine sichtbare Doppelbrechung zeigen. Die Lichtbrechung ist ziemlich gleichmäßig und beträgt 1,53–1,54. Dieselben optischen Eigenschaften kommen auch teilweise den Hydroxydkörnern

<sup>1)</sup> F. W. ASHTON u. R. WILSON, Am. Journ. Science **13** [5] (1927), 209.

<sup>2)</sup> H. FRY, Bull. 1108 U. S. Dep. of Agric. (1922) (nach ASHTON u. WILSON).

<sup>3)</sup> L. FORSÉN, Tekn. Tidskr. **61** (Stockholm 1931), 36.

<sup>4)</sup> T. THORVALDSON, N. GRACE u. V. VIGFUSSON, Canad. Journ. of Res. **1** (1929), 201.



zu, die gebildet werden, wenn  $\text{CO}_2$  in frisch bereitete Monoaluminatlösung bei 40° eingeleitet wird. Zum Teil besitzen die so erhaltenen Hydroxydkörner die Lichtbrechung 1,53, zum Teil auch etwa 1,48. Bei der freiwilligen Zerlegung der stark konzentrierten, weniger instabilen Monoaluminatlösung (Lösung A) wird bei 40° Hydroxyd erzeugt, das stark wechselnde Lichtbrechung aufweist. Das zuerst abgeschiedene Produkt besteht aus kleinen Kügelchen und schuppenartigen Aggregaten, deren Lichtbrechung etwa zwischen 1,48 und 1,50 schwankt; sie verhalten sich wie isotrope Substanzen.

Wenn das Aufbewahren der Lösungen fortgesetzt wird, wird der Brechungsexponent der später gebildeten Produkte größer. Die Lichtbrechung der Kügelchen und der schuppenartigen Aggregate beträgt nun 1,53—1,55. In den noch später gebildeten Bodenkörpern treten auch Nadeln auf, die zu Büscheln angehäuft sind. Die Lichtbrechung der Nadeln ist 1,58. Teilweise zeigen sie eine sehr schwache Doppelbrechung, sie sind optisch negativ in der Längsrichtung; in anderen Fällen ist Doppelbrechung nicht möglich zu entdecken. Wenn die monoaluminatische Lösung während längerer Zeit ungestört kristallisiert, werden die Kügelchen größer ausgebildet; man kann oft nachweisen, daß sie von konzentrischen Schichten aufgebaut sind. Die inneren Teile zeigen eine geringere Lichtbrechung als die äußeren; die äußeren Zonen erscheinen im Mikroskop als aus sehr schwach doppelbrechenden radial gestellten Nadelchen aufgebaut, deren Lichtbrechung etwa 1,58 ist.

Die Zusammensetzung der Hydroxydformen kann man gewöhnlich nur in den einzelnen Fällen berechnen, wo das Hydroxyd bloß von einem Aluminat verunreinigt ist, was selten zutrifft. Das Hydroxyd, das von den sehr instabilen Lösungen als kleine Körner ( $n = 1,53$ ) erzeugt wird, besitzt die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^1$ ; dies ist auch annähernd die Zusammensetzung der schuppenartigen Aggregate ( $n = 1,48$ —1,50). Man würde erwarten können, daß das Hydroxyd, welches von den konzentrierten Lösungen gebildet wird und dieselbe Lichtbrechung aufweist, auch diese Zusammensetzung besitzt. Das in Büscheln angehäufte Hydroxyd und die äußeren, schwach doppelbrechenden Zonen der Sphärolithen ( $n = 1,58$ ) entsprechen wahrscheinlich Hydrargillit oder Bayerit.<sup>2</sup>) Das letztgenannte Hydroxyd tritt in den Präparaten nie so reichlich auf, daß es möglich gewesen wäre, die Zusammensetzung auch nur annähernd zu berechnen.

Laut den mikroskopischen Beobachtungen muß es als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß die als Schuppen bezeichneten Hydroxydformen sich nicht notwendig von den anderen Formen unterscheiden, sondern von kleinen Körnern dieser Hydroxyde aufgebaut sind.

Das Al-Hydroxyd wird innerhalb eines Konzentrationsgebietes auch als Gel niederschlagen. Es bildet diffus begrenzte Flocken mit schwankender Lichtbrechung.

<sup>1</sup>) P. NEOGI u. A. MITRA, Journ. chem. Soc. London 1927, 1222, erhielten eine Al-Hydroxydform als seidenglänzende, optisch isotrope Schuppen durch Behandlung von AlHg-Metall mit eiskalten Ba- oder Sr-Nitratlösungen. Die Zusammensetzung ist  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2</sup>) Vgl. R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 249; 179 (1929), 287; Koll.-Ztschr. 49 (1929), 229; G. F. HÜTTIG, Koll.-Ztschr. 58 (1932), 44; H. ACHENBACH, Chemie d. Erde 6 (1931), 307 und dort angegebene Literatur.

### Die Kristallisation bei 40°

Die Kristallisationsverhältnisse bei 40° sind besser übersichtlich als die bei 20°. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist größer und die Identifizierung der Bodenkörper wird durch Bildung größerer Kristalle erleichtert. Die verschiedenen Verbindungen besitzen verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit, die auch davon abhängt, wie oft die Kristallisation durch Entfernen der gebildeten Bodenkörper gestört wird.

Da die Bodenkörper fast immer eine Mischung mehrerer Verbindungen sind, muß man sie während des Kristallisationsverlaufes mehrmals untersuchen, wenn man die Kristallisationsfolge überblicken will. Die Versuche wurden daher so angestellt, daß einige derselben einer ungestörten Kristallisation überlassen wurden; bei anderen wurden die Bodenkörper und die Lösungen mehrmals untersucht. Diese während des Kristallisationsverlaufes ermittelten Beobachtungen werden in den Tabellen als Versuchs-Nr. a, b, c angegeben. Die verschiedenen Stufen der Kristallisationsfolge, die wesentliche Änderungen der Zusammensetzung der Bodenkörper darstellen, sind in den Tabellen als I, II, III angegeben. Bei gewissen Versuchen, wurde der Endpunkt, wo keine neuen Bodenkörper auskristallisieren, nicht erreicht; in den meisten Fällen (in den Tabellen mit einem Kreuz [×] bezeichnet) wurden die Mutterlaugen noch weiter einen Monat aufbewahrt, ohne daß neue Bodenkörper ausgeschieden wurden.

Bei der Kristallisation der Kalkaluminatlösungen bei 40° tritt besonders hervor, daß man nicht notwendig bei einer gewissen Konzentration immer dieselben Bodenkörper erhält; es kommt vielmehr darauf an, welcher Behandlung die Lösungen früher unterworfen worden sind. Wenn die Lösung frisch bereitet wird, kristallisiert eine Verbindung; wenn die Lösung von anderen Konzentrationsgebieten durch Auskristallisieren denselben Punkt erreicht hat, kann man eine zweite oder eine dritte Verbindung erhalten. Es ist unter diesen Verhältnissen offenbar, daß es vor allem die Anfangskonzentration ist, die entscheidet, welche Produkte sich bei einer Konzentration bilden sollen. Demgemäß ist das Einteilen des Dreiecks (Fig. 1) in Kristallisationsgebiete ausgeführt worden.

In meiner früheren Arbeit („Die Kristallisation bei 20°“) wurde die Darstellung versucht, das Dreieck den sich bildenden Bodenkörpern entsprechend in rationelle Kristallisationsgebiete einzuteilen. Dasselbe Verfahren kann betreffs der Kristallisation bei 40° nicht verfolgt werden, weil die Gebiete, innerhalb welcher sich die verschiedenen Kristalle bilden, weit ineinander greifen.



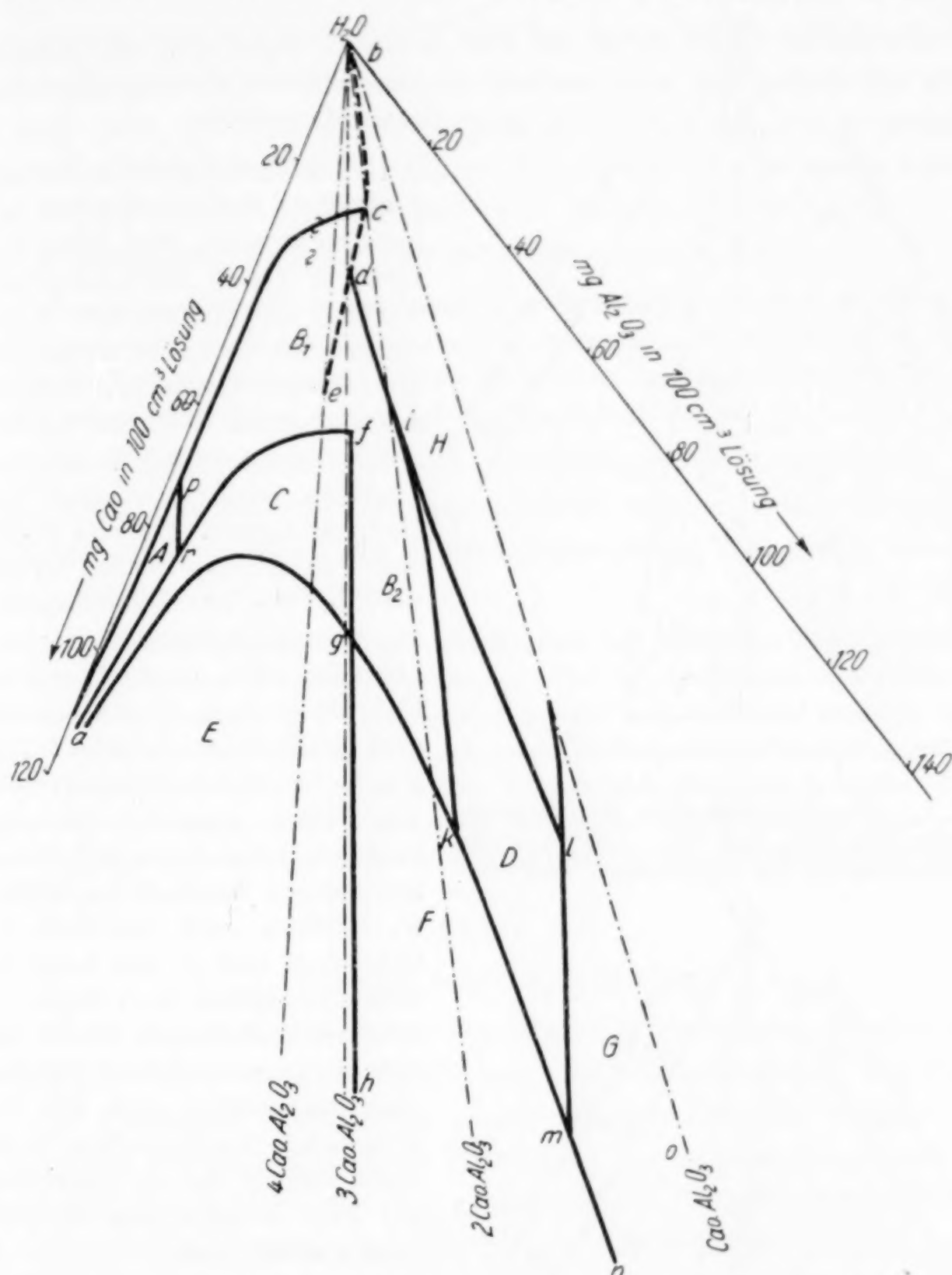


Fig. 1. Die Kristallisation der Ca-Aluminatlösungen bei 40°C. Die Kristallisationsfolge, wenn die Kristallisation innerhalb der Gebiete anfängt:

- A  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ .
- $B_1$  I  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ ; II  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?).
- $B_2$  I, II Dieselbe wie  $B_1$ ; III wie II daneben Al-Hydroxyd.
- C I  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; II  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; III  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ .
- D I<sub>1</sub>  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ ; I<sub>2</sub> metastabil; II  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Al-Hydroxyd.
- E I, II Dieselbe wie B I, II nebst Al-Hydroxyd (Gel).
- F I, II Dieselbe wie B I, II und D I, II nebst Al-Hydroxyd (Gel).
- G I Al-Hydroxyd,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ ; II Al-Hydroxyd,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; III  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?).

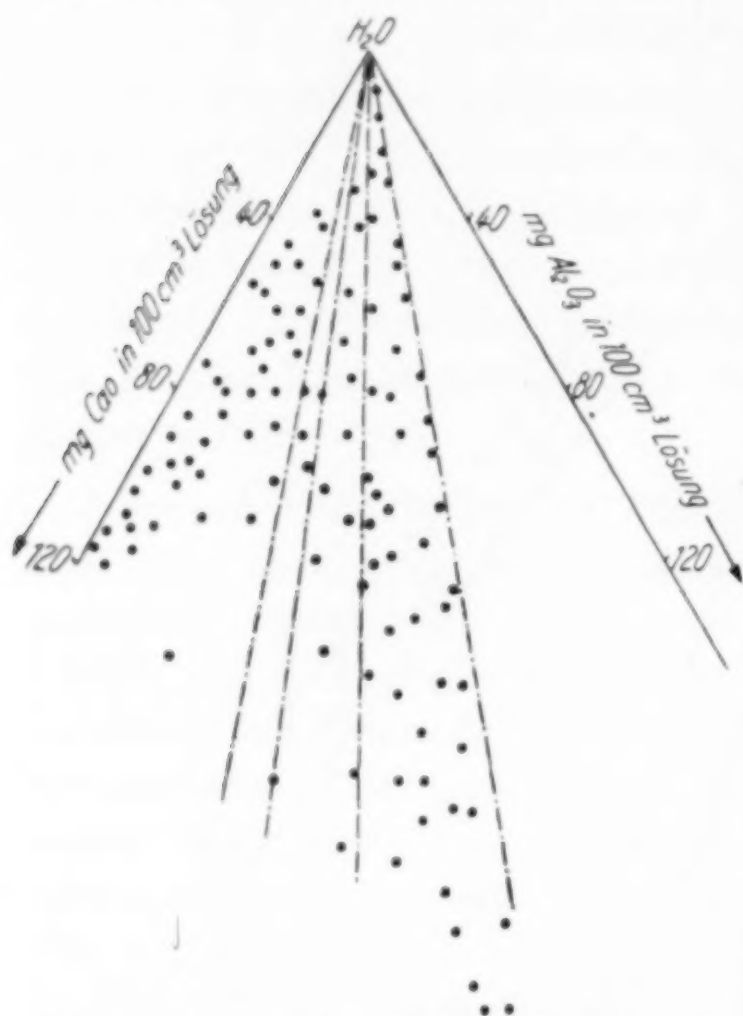


Fig. 2. Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen bei 40°. Die Anfangskonzentration der angestellten Versuche

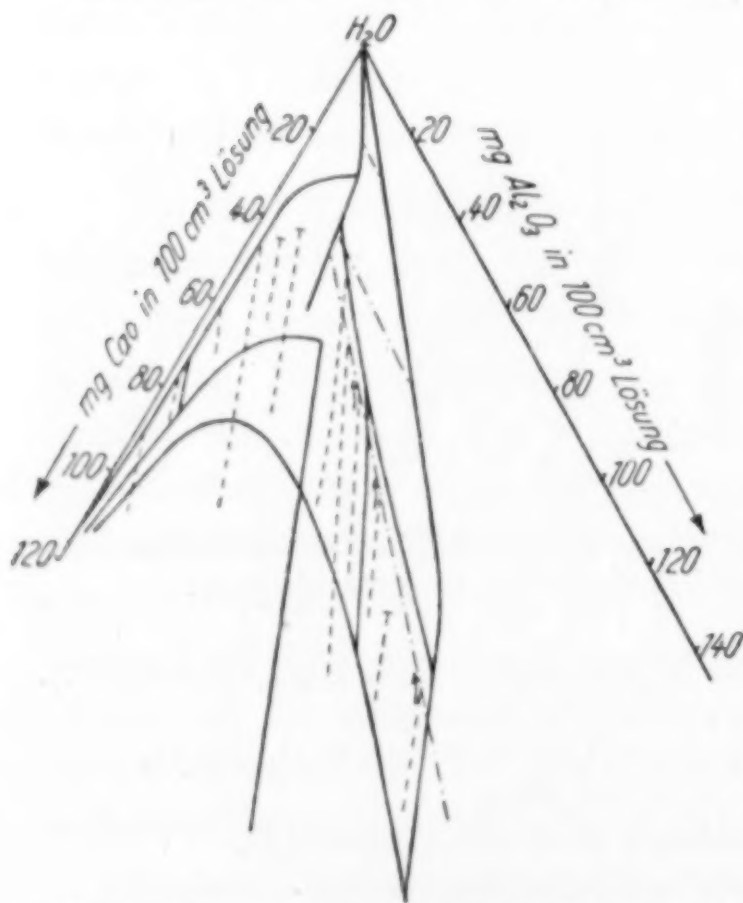


Fig. 3. Die Kristallisation der Calciumaluminatlösungen. Die Änderung der Konzentration während der Kristallisation. Striche ohne Punkte: Kristallisation der Aluminat. Striche und Punkte: Kristallisation hauptsächlich von Al-Hydroxyd

In Fig. 2 wird die Anfangskonzentration der angestellten Versuche dargestellt.

Um einen Überblick der Kristallisation der verschiedenen Gebiete zu erhalten, sind einige Versuche in Fig. 3 zusammengestellt worden. Den gestrichelten Linien entsprechen die Veränderungen der Mutterlaugen während der Kristallisationsverläufe. Während der Kristallisation ändern sich die Lösungen innerhalb des Dreiecks nach zwei Hauptrichtungen. Die eine (Strich ohne Punkt) entspricht der Bildung der Di-, Tri- und Tetraaluminat. Die Anfangskonzentrationen solcher Lösungen fallen innerhalb der Gebiete A, B, C, E, F und teilweise auch innerhalb des Gebietes D (vgl. Fig. 1). Die andere Richtung (Strich mit Punkt) wird von jenen Lösungen gefolgt, deren Anfangskonzentrationen innerhalb des Gebietes G, teilweise auch innerhalb der Gebiete B und D und längs der Monoaluminatlinie  $b-o$  liegen; sie scheiden Bodenkörper derart aus, daß die zuerst erwähnte Richtung quer überschritten wird. Die Verschiedenheit der Richtungen ist dadurch bedingt, daß im letztgenannten Falle hauptsächlich Al-Hydroxyd gebildet wird.

Ein gemeinsamer Zug der Kristallisation der Aluminatlösungen ist, daß mehrere Verbindungen fast immer gleichzeitig auskristallisieren. Man sollte erwarten können, daß die zuerst gebildeten Kristalle beim fortgesetzten Aufbewahren in den Mutterlaugen durch Einwirkung derselben einem Auflösen unterworfen



sein sollten und neue Produkte sich an deren Stelle bilden würden. Eine solche Rekristallisation der Bodenkörper ist jedoch im allgemeinen nur in sehr untergeordnetem Grade beobachtet worden, wenn die Lösungen der freiwilligen Kristallisation überlassen worden sind. Dies beruht darauf, daß das etwaige Wiederauflösen der schon gebildeten Bodenkörper sehr träge stattfindet.

Eine sehr schwache pseudomorphosenartige Zerlegung der Tetra- und Dialuminatkristalle wurde nur während sehr andauerndes Aufbewahrens der Kristalle in der Mutterlauge beobachtet. Wenn reine Aluminate mit verdünntem Kalkwasser behandelt werden, treten jedoch andere Verhältnisse auf.

Die Kristallisation geht mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich, wenn verschiedene Kristalle gebildet werden; auch die endlich erreichte Konzentration der Mutterlaugen hängt nur wenig von der sich bildenden Kristallart ab.

Nur in zwei Fällen ist jedoch ein Einfluß der gebildeten Bodenkörper auf die fortschreitende Kristallisation merkbar. Bei der freiwilligen Zersetzung der Monoaluminatlösungen wird Al-Hydroxyd rascher und reichlicher gebildet, wenn die Kristallisation ungestört verläuft, als wenn die Bodenkörper mehrmals entfernt werden. Die Kristallisation des regulären Trialuminats wird auch in beschränktem Maße von der Wirkung der Impfkristalle beeinflusst. Dagegen wurde keine merkbare derartige Einwirkung bei der Kristallisation der drei hexagonalen Aluminate beobachtet.

### Gebiet A

Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5 \text{ H}_2\text{O}$

Wenn die frisch bereiteten Lösungen des Gebietes A der Kristallisation überlassen werden, erhält man das Tetraaluminat. Für Fig. 1 ist die gesättigte Kalklösung gleich 105 mg CaO in 100 cm<sup>3</sup> angenommen worden, was einen Mittelwert der in der Literatur<sup>1)</sup> angegebenen Löslichkeit des sog. „amorphen“ Kalkes entspricht. Es ist von größter Bedeutung, daß die kristallisierenden Lösungen des Gebietes A aus möglichst wenig hydrolysierten Aluminatlösungen hergestellt werden, besonders wenn die Lösung sehr reich an CaO sein soll (>90 mg CaO in 100 cm<sup>3</sup>). Andernfalls wird im Anfang der Kristallisation Al-Hydroxydgel sehr oft niedergeschlagen. Diese Abscheidung von Gel trifft fast immer beim Verwenden der Mono-

<sup>1)</sup> Vgl. GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem; LANDOLT-BÖRNSTEIN, ROTH, SCHEEL, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl. (1923—31). Der Unterschied zwischen der Löslichkeit des grobkristallinen Kalkhydroxyds und der des sehr feinkörnigen („amorphen“) durch Löschen von CaO hergestellten Hydroxyds hängt nur von der Korngröße der Bodenkörper — nicht von verschiedenen Modifikationen des Hydroxyds — ab.

Tabelle 1

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes A

Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  [I]

Ein Kreuz (×) bedeutet, daß die Lösung bei nochmals 30tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt

Nr. des Vers.	Zeit d. Kri- stallis. (in Tagen)	Anfangs- konz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkon- zentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Pro- portion der Bodenkörper $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:$ $\text{H}_2\text{O}$	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
1 a	2	2	112	0,6	110	17,89	39,47	42,64	1:4,01:13,5	I
b	8 ×			0,3	109	41,58	13,81	44,61	1:0,55: 5,9	I + Al-Hydr.
2 a	2	3	104	1,4	103	17,40	38,56	44,04	1:4,03:14,3	I
b	10 ×			0,8	102	17,70	39,10	43,20	1:4,02:13,8	I
3 a	2	3	95	1,8	94	17,57	39,58	42,85	1:4,10:13,8	I
b	10 ×			1,2	93	17,26	38,64	44,10	1:4,00:14,2	I
4 a	2	4	85	3,0	84	17,93	39,45	42,62	1:4,00:13,4	I
b	20 ×			2,0	82	16,33	38,96	44,71	1:4,34:15,5	I

aluminatlösung ein. Daher ist in diesen Fällen die Lösung verwendet worden, die man beim raschen Lösen des regulären Trialuminats erhält. Die Kristallisation liefert nach einigen Tagen ein reines Tetraaluminat; das zweite Produkt, das nach 10 Tagen aufs neue erhalten wird, besteht ebenfalls von demselben Aluminat. Die Analysen (Versuch Nr. 3b, 4b) zeigen, daß das Tetraaluminat während dieser Zeit etwas gespaltet worden ist. Mikroskopisch kann man beobachten, daß die Kristalle von kleinen isotropen Punkten überstreut sind und daß die Kanten der Kristalle durch Auslösung sich äußerst unbedeutend verändert haben.

Es kommt auch vor, daß das zweite Kristallisationsprodukt von Al-Hydroxydkügelchen ( $n = 1,55\text{--}1,6$ ) beigemengt ist, auch wenn die Trialuminatlösung verwendet wurde (Beispiel Versuch Nr. 1b). Das Hydroxyd erscheint in diesen Fällen nach etwa 1 Woche, doch ist das zuerst erhaltene Produkt immer reines Tetraaluminat. Von welchen Umständen das Auftreten des Hydroxyds bedingt ist, konnte nicht ermittelt werden; das Hydroxyd entsteht scheinbar unregelmäßig; das Aluminat kann auch allein auskristallisieren.

Gebiet B 1 und B 2

Kristallisationsfolge:

- Erstes Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ .  
Zweites „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) gemischt.  
Drittes „ (nur innerhalb des Gebietes B 2)  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) und Al-Hydroxyd gemischt.



Innerhalb dieses Gebietes verläuft die Kristallisation im großen wie folgt. Aus der frisch hergestellten Mischung kristallisiert Tetraaluminat während der ersten Tage. Im Vergleich mit der nachfolgenden Kristallisation geschieht die Kristallisation ziemlich rasch. Später fängt eine Kristallisation von hauptsächlich Dialuminat an. Diese verläuft sehr langsam, so daß die Konzentration der Mutterlauge im Laufe eines Monats sich nur um einige Milligramm in 100 cm<sup>3</sup> vermindert. Anfangs tritt Tetraaluminat als Beimischung des Dialuminats auf; später zeigen die optischen Bestimmungen, daß die Kristallisation des Tetraaluminats aufhört und ein neues, kristallisierendes Produkt erscheint, das wahrscheinlich das hexagonale Trialuminat ist. Eine Linie  $p-c$  stellt die geringste Konzentration der Endlösungen dar, die innerhalb des Gebietes überhaupt beobachtet wurde.

In der Tabelle 2 wird eine Mehrzahl von Versuchen angeführt. Wenn z. B. die Versuche Nr. 8 und 9, Nr. 8 und 10, Nr. 13 und 14 u. a. bzw. verglichen werden, zeigen die Ergebnisse, daß die Kristallisation der Lösungen nur auf der Anfangsmischung beruht und daß Tetraaluminat immer als erstes Produkt bei jeder Anfangskonzentration gebildet wird. Als zweites Produkt werden Di- und Trialuminate erhalten.

Wenn die Konzentration geringer als 40 mg CaO und 20 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 100 cm<sup>3</sup> ist, werden die Kristalle äußerst langsam abgeschieden, und die Kristallisation hört schon bei einer größeren Konzentration als entsprechend der Linie  $p-c$  auf (Versuch Nr. 8, 10).

Ist der anfängliche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt sehr gering (2–5 mg), werden nur geringe Mengen von Kristallen gebildet, die in der Mitte einen Tetraaluminatkristall enthalten, an welchem eine Kruste von Di- und Trialuminat angewachsen ist (Versuch Nr. 17, 18).

Die Lösungen der Gebiete *B 1* und *B 2* besitzen beide die oben geschilderten Eigenschaften. Die Lösungen des Gebietes *B 2* unterscheiden sich jedoch von denen des Gebietes *B 1* dadurch, daß Al-Hydroxyd in einigen Fällen als endgültiges Produkt entsteht. Übrigens ist die Kristallisation ganz dieselbe, weshalb die Gebiete im Dreieck nicht getrennt worden sind.

Bei der Kristallisation der Lösungen des Gebietes *B 2* wird die Konzentration allmählich so verändert, daß die Endkonzentration der Linie  $d-i$  entspricht. Die Lösungen, deren Konzentration in die Nähe des Punktes  $d$  fallen, bleiben an der entsprechenden Konzentration stehen (Versuch Nr. 12, 14). Wenn dagegen die Lösung einer Endkonzentration dem Punkte  $i$  sich nähert, scheiden sich nicht nur hexagonale Aluminate ab, sondern es wird auch nach und nach

Tabelle 1

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes A

Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  [I]

Ein Kreuz (×) bedeutet, daß die Lösung bei nochmals 30tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt

Nr. des Vers.	Zeit d. Kri- stallis. (in Tagen)	Anfangs- konz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkon- zentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Pro- portion der Bodenkörper $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:$ $\text{H}_2\text{O}$	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
1 a	2	2	112	0,6	110	17,89	39,47	42,64	1:4,01:13,5	I
b	8 ×			0,3	109	41,58	13,81	44,61	1:0,55: 5,9	I + Al-Hydr.
2 a	2	3	104	1,4	103	17,40	38,56	44,04	1:4,03:14,3	I
b	10 ×			0,8	102	17,70	39,10	43,20	1:4,02:13,8	I
3 a	2	3	95	1,8	94	17,57	39,58	42,85	1:4,10:13,8	I
b	10 ×			1,2	93	17,26	38,64	44,10	1:4,00:14,2	I
4 a	2	4	85	3,0	84	17,93	39,45	42,62	1:4,00:13,4	I
b	20 ×			2,0	82	16,33	38,96	44,71	1:4,34:15,5	I

aluminatlösung ein. Daher ist in diesen Fällen die Lösung verwendet worden, die man beim raschen Lösen des regulären Trialuminats erhält. Die Kristallisation liefert nach einigen Tagen ein reines Tetraaluminat; das zweite Produkt, das nach 10 Tagen aufs neue erhalten wird, besteht ebenfalls von demselben Aluminat. Die Analysen (Versuch Nr. 3b, 4b) zeigen, daß das Tetraaluminat während dieser Zeit etwas gespaltet worden ist. Mikroskopisch kann man beobachten, daß die Kristalle von kleinen isotropen Punkten überstreut sind und daß die Kanten der Kristalle durch Auslösung sich äußerst unbedeutend verändert haben.

Es kommt auch vor, daß das zweite Kristallisationsprodukt von Al-Hydroxydkügelchen ( $n = 1,55-1,6$ ) beigemischt ist, auch wenn die Trialuminatlösung verwendet wurde (Beispiel Versuch Nr. 1b). Das Hydroxyd erscheint in diesen Fällen nach etwa 1 Woche, doch ist das zuerst erhaltene Produkt immer reines Tetraaluminat. Von welchen Umständen das Auftreten des Hydroxyds bedingt ist, konnte nicht ermittelt werden; das Hydroxyd entsteht scheinbar unregelmäßig; das Aluminat kann auch allein auskristallisieren.

## Gebiet B 1 und B 2

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ .Zweites „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) gemischt.Drittes „ (nur innerhalb des Gebietes B 2)  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) und Al-Hydroxyd gemischt.



Innerhalb dieses Gebietes verläuft die Kristallisation im großen wie folgt. Aus der frisch hergestellten Mischung kristallisiert Tetraaluminat während der ersten Tage. Im Vergleich mit der nachfolgenden Kristallisation geschieht die Kristallisation ziemlich rasch. Später fängt eine Kristallisation von hauptsächlich Dialuminat an. Diese verläuft sehr langsam, so daß die Konzentration der Mutterlauge im Laufe eines Monats sich nur um einige Milligramm in 100 cm<sup>3</sup> vermindert. Anfangs tritt Tetraaluminat als Beimischung des Dialuminats auf; später zeigen die optischen Bestimmungen, daß die Kristallisation des Tetraaluminats aufhört und ein neues, kristallisierendes Produkt erscheint, das wahrscheinlich das hexagonale Trialuminat ist. Eine Linie  $p-c$  stellt die geringste Konzentration der Endlösungen dar, die innerhalb des Gebietes überhaupt beobachtet wurde.

In der Tabelle 2 wird eine Mehrzahl von Versuchen angeführt. Wenn z. B. die Versuche Nr. 8 und 9, Nr. 8 und 10, Nr. 13 und 14 u. a. bzw. verglichen werden, zeigen die Ergebnisse, daß die Kristallisation der Lösungen nur auf der Anfangsmischung beruht und daß Tetraaluminat immer als erstes Produkt bei jeder Anfangskonzentration gebildet wird. Als zweites Produkt werden Di- und Trialuminate erhalten.

Wenn die Konzentration geringer als 40 mg CaO und 20 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 100 cm<sup>3</sup> ist, werden die Kristalle äußerst langsam abgeschieden, und die Kristallisation hört schon bei einer größeren Konzentration als entsprechend der Linie  $p-c$  auf (Versuch Nr. 8, 10).

Ist der anfängliche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt sehr gering (2–5 mg), werden nur geringe Mengen von Kristallen gebildet, die in der Mitte einen Tetraaluminatkristall enthalten, an welchem eine Kruste von Di- und Trialuminat angewachsen ist (Versuch Nr. 17, 18).

Die Lösungen der Gebiete  $B 1$  und  $B 2$  besitzen beide die oben geschilderten Eigenschaften. Die Lösungen des Gebietes  $B 2$  unterscheiden sich jedoch von denen des Gebietes  $B 1$  dadurch, daß Al-Hydroxyd in einigen Fällen als endgültiges Produkt entsteht. Übrigens ist die Kristallisation ganz dieselbe, weshalb die Gebiete im Dreieck nicht getrennt worden sind.

Bei der Kristallisation der Lösungen des Gebietes  $B 2$  wird die Konzentration allmählich so verändert, daß die Endkonzentration der Linie  $d-i$  entspricht. Die Lösungen, deren Konzentration in die Nähe des Punktes  $d$  fallen, bleiben an der entsprechenden Konzentration stehen (Versuch Nr. 12, 14). Wenn dagegen die Lösung einer Endkonzentration dem Punkte  $i$  sich nähert, scheiden sich nicht nur hexagonale Aluminate ab, sondern es wird auch nach und nach

Tabelle 2

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb der Gebiete B 1 und B 2

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  [I].  
Zweites „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) gemischt [II].  
Drittes „ (nur innerhalb des Gebietes B 2)  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) und Al-Hydroxyd gemischt [III].

Ein Kreuz (×) bedeutet, daß die Lösung bei nochmals 30tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt

Nr. des Vers.	Zeit d. Kri- stallis. (in Tagen)	Anfangs- konz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkon- zentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Pro- portion der Bodenkörper $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:$ $\text{H}_2\text{O}$	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
5a	1	7	77	6,0	75	18,09	37,90	44,01	1:3,81:13,8	I
b	10			3,0	70	20,81	31,57	47,62	1:2,76:12,9	II
6a	1	8	70	6,0	67	17,45	38,06	44,49	1:3,97:14,4	I
b	10			4,0	65	21,92	30,75	47,33	1:2,55:12,2	II
c	20 ×			2,0	63	21,20	30,80	48,00	1:2,65:10,5	II
7a	1	12	55	10,5	49	17,63	38,55	43,82	1:3,97:14,1	I
b	8			9,0	47	20,69	34,12	45,19	1:3,00:12,4	I, II
c	20			8,0	46	21,18	30,85	47,97	1:2,65:12,8	II
8a	2	19	50	17	45	18,83	38,60	42,57	1:3,73:12,8	I
b	20			16	44	23,68	32,27	44,05	1:2,48:10,5	II
c	30			15	43	21,93	29,45	48,62	1:2,44:12,5	II
d	30 ×			14	42	22,53	28,94	48,53	1:2,33:12,2	II
9a	2	10	50	9,0	47	17,70	38,14	44,16	1:3,92:14,1	I
b	10			4,0	42	24,82	29,74	45,44	1:2,18:10,3	II
c	20 ×			2,0	40	22,00	31,20	46,80	1:2,58:12,0	II
10a	2 ×	16	38	14	33	17,70	38,10	44,20	1:3,91:14,1	I, II
11a	1	10	42	8,5	40	18,16	37,80	44,04	1:3,78:13,7	I
b	10 ×			7,0	38	19,77	34,60	45,63	1:3,18:13,0	I, II
12a	2	28	40	26	38	18,98	36,45	44,57	1:3,49:13,3	I, II
b	30			23	32	22,15	30,15	47,70	1:2,47:12,2	II
c	30 ×			18	26	21,68	32,08	46,24	1:2,69:12,0	II
13a	1	43	50	40	47	18,20	37,44	44,36	1:3,73:13,8	I
b	20			39	45	19,42	35,20	45,38	1:3,29:13,2	I, II
c	20			38	43	21,02	33,28	45,70	1:2,88:12,3	II
14a	1	55	60	50	58	19,40	37,90	42,70	1:3,55:12,5	I
b	5			47	54	26,08	30,68	43,24	1:2,08: 8,9	II
c	10			41	44	24,48	32,03	43,49	1:2,38:10,0	II
d	35			36	38	24,03	30,60	44,37	1:2,31:10,7	II
e	40 ×			32	32	19,78	33,27	46,95	1:3,06:13,4	II
15a	2	60	58	57	52	17,75	39,30	42,95	1:4,02:13,7	I
b	30			55	49	18,15	35,00	46,85	1:3,51:14,6	I, II
c	35			50	47	36,85	21,85	41,30	1:1,08: 6,3	III
d	40			45	45	35,93	21,05	43,02	1:1,02: 6,8	III
16a	2	60	64	54	55	23,43	34,20	42,37	1:2,65:10,2	I, II
b	5			47	45	25,33	30,64	44,03	1:2,20: 9,8	II
c	40			40	43	39,77	18,38	41,85	1:0,84: 6,0	III
17	40 ×	2	69	1,0	68	21,07	31,57	47,36	1:2,72:12,7	I, II
18	40 ×	3	52	1,0	50	21,42	32,10	46,48	1:2,73:12,3	I, II



Al-Hydroxyd als Kügelchen ( $n = 1,55-1,56$ ) und Nadeln ( $n = 1,58$ ) gebildet. Die Linie  $d-i$  entspricht der Veränderung der Konzentration während dieser Kristallisation und sie wird nie überschritten (Versuch Nr. 15, 16). Die wahre Endkonzentration dieser Lösungen liegt danach längs der Linie  $d-i$  in der Nähe des Punktes  $d$ .

Wenn der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt stark erhöht wird (innerhalb des Gebietes  $B$  2), so wird die Verschiedenheit zwischen der Tetraaluminat- und der Dialuminatkristallisation geschärft (Versuch Nr. 14, 16). Werden die Kristallisationszeiten zweckmäßig gewählt, so kann man innerhalb des Gebietes  $B$  (Versuch Nr. 9b, 14b, 16b) fast reines Dialuminat erhalten.

Wird die Anfangslösung in der Nähe der Grenze  $g-k$  gewählt, so bestehen die zuerst erhaltenen Produkte aus einem Gemisch von sehr kleinen Di- und Tetraaluminatkristallen, wonach die Kristallisation durch Abscheidung von gemischtem Di- und Trialuminat sich fortsetzt, wie oben geschildert wurde (Versuch Nr. 14, 16).

Die Untersuchung der Bodenkörper des Gebietes  $B$  zeigt, daß das Produkt der zweiten Kristallisationsstufe aus Dialuminat und einem Aluminat höheren Kalkgehalts besteht, von denen das letztere als wahrscheinlich hexagonales Trialuminat bezeichnet worden ist. Die optischen Eigenschaften stimmen mit den des früher bekannten Trialuminats<sup>1)</sup> gut überein und ein Tetraaluminat mit gewöhnlicher Lichtbrechung ist unter den letzterhaltenen Bodenkörpern nie gesehen worden. Nach dem allgemeinen Auftreten dieses Aluminats in den Bodenkörpern zu urteilen, ist es sehr unwahrscheinlich, daß es ein Tetraaluminat ist. Eine Möglichkeit zur Beantwortung dieser Frage bieten röntgenographische Untersuchungsmethoden; diese Untersuchungen werden zusammen mit anderen Aufgaben betreffs der Aluminate später behandelt werden. Die präparative Erfahrung muß jedoch zuerst durch fortgesetzte Untersuchungen erweitert werden.

### Gebiet $C$

#### Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gemischt.

Zweites „  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Drittes „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) gemischt.

Die Kristallisation der Lösungen des Gebietes schreitet anfänglich verhältnismäßig rasch fort. Die ersten Produkte, das Tetraaluminat und das reguläre Trialuminat, werden am Anfang der Kristallisation nie auch nur annäherungsweise rein erhalten, sondern sind immer miteinander gemischt. Man unterscheidet die beiden Ver-

<sup>1)</sup> T. THORVALDSON, N. GRACE u. V. VIGFUSSEN, Canad. Journ. of Res. 1 (1929), 200.

bindungen sehr gut im Mikroskop. Je länger die Kristallisation fortschreitet, desto mehr nimmt der Gehalt an Tetraaluminat ab, bis der Punkt binnen eines Tages erreicht wird, wo fast reines, reguläres Trialuminat kristallisiert. Danach treten andere hexagonale Aluminate auf, erstens das Dialuminat, das unmittelbar vorherrschend wird, und schließlich, wenn das reguläre Trialuminat verschwindet, das Aluminat, das oben als hexagonales Trialuminat bezeichnet worden ist. Während der späteren Stufen der Kristallisation ist Tetraaluminat nicht mikroskopisch nachweisbar. Eine Ausnahme bilden jedoch diejenigen Lösungen, die das Gebiet *A* durchschreiten; solche Lösungen scheiden nur Tetra- und reguläres Trialuminat aus (Versuch Nr. 19, 20).

Die Lösungen des Gebietes *C* zeigen eine auffallende Tendenz, die Abscheidung des regulären Trialuminats weit in das Gebiet *B* fortzusetzen, wo — wie oben erwähnt wurde — von frischen Lösungen nur hexagonale Aluminate auskristallisieren.

Wie die Bodenkörper des Gebietes *C* und die des Gebietes *B* sich gegenseitig verhalten, kommt zum Vorschein, wenn die Versuche der Tabellen 2 und 3 verglichen werden.

Die Ergebnisse der Versuche Nr. 20 und 5, Nr. 21 und 6, Nr. 23 und 9 u. a. weisen bzw. beim Vergleich darauf hin, daß die Kristallisation des regulären Trialuminats weit in das Gebiet *B* fortgesetzt wird.

Das reguläre Aluminat bildet gewöhnlicherweise Ikositetraeder (211) oder Oktaeder; die letztgenannte Form tritt jedoch bei 40° mehr selten auf. Die Lichtbrechung der zuerst abgeschiedenen Kristalle ist genau 1,604. Wenn die Kristallisation ungestört fortsetzt, können die Kristalle sehr groß erhalten werden. Die Lichtbrechung ändert sich derart, daß während der Kristallisation größere Werte bis zu 1,625 erreicht werden. Man kann inzwischen innerhalb der Kristalle keine scharf abstechenden Zonen mikroskopisch entdecken. Vielmehr zeigen zertrümmerte Kristalle, daß die Lichtbrechung der inneren Teile genau 1,604 ist und daß dieselbe in einer dünnen äußeren Zone der Kristalle schnell ohne merkbaren Hiatus gesteigert wird. Welche Veränderung der chemischen Zusammensetzung die Verschiedenheit der Lichtbrechung verursacht, war nicht bestimmbar; indirekte Berechnungen der Zusammensetzung aus den Mischungen der regulären und hexagonalen Aluminate deuten nur an, daß der Wassergehalt des regulären Aluminats etwas herabgesetzt ist, wenn die stärker lichtbrechenden Kristalle den Hauptbestandteil bilden.



Tabelle 3

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes C

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gemischt [I].Zweites „  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [II].Drittes „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) gemischt [III].

Ein Kreuz (×) bedeutet, daß die Lösung bei nochmals 30tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt

Nr. d. Vers.	Zeit d. Kristallis. (in Tagen)	Anfangskonz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkonzentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetzung der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
19	$1\frac{1}{2} \times$	4	105	0,2	96	19,15	36,70	44,15	1:3,49:13,0	I
20a	$1\frac{1}{2}$	8	85	3,5	78	20,71	39,93	39,36	1:3,50:10,8	I
b	$15 \times$			1,0	75	21,35	41,96	36,69	1:3,57: 9,7	I
21a	1	12	74	5,0	64	23,00	42,38	34,62	1:3,35: 8,5	I
b	$8 \times$			1,0	58	26,64	44,20	29,16	1:3,01: 6,2	I
22a	1	10	70	3,0	60	23,75	42,38	33,87	1:3,25:10,1	I
b	10			2,0	58	22,65	31,03	46,32	1:2,49:11,6	II, III
c	$20 \times$			1,0	56	20,25	32,98	46,77	1:2,96:13,1	III
23a	$1\frac{1}{2}$	20	66	15,5	57	19,71	39,30	40,99	1:3,62:11,8	I
b	2			10,0	49	26,87	44,93	28,20	1:3,04: 5,9	II
c	4			8,5	47	25,27	40,36	34,37	1:2,90: 7,7	II, III
d	10			7,0	45	22,62	29,91	47,47	1:2,40:11,9	III
e	30			3,5	42	24,31	28,61	47,08	1:2,11:11,0	III
f	40			3,0	41	23,10	28,43	48,47	1:2,24:11,9	III
24a	1	15	60	9,5	50	24,79	43,56	31,65	1:3,19: 7,2	I
b	$8 \times$			5,0	44	26,73	43,75	29,52	1:2,98: 6,3	II, III
25a	$1\frac{1}{2}$	26	62	23,5	59	19,60	38,45	41,95	1:3,57:12,1	I
b	2			17,0	50	26,78	44,66	28,56	1:3,03: 6,0	II
c	4			14,5	45	27,05	44,56	28,39	1:2,99: 5,9	II
d	8			13,0	43	22,60	30,00	47,40	1:2,41:11,9	III
e	30			10,0	38	23,32	30,55	46,13	1:2,38:11,2	III
f	40			9,0	36	19,56	33,90	46,54	1:3,15:13,5	III
26a	2	20	50	14,0	40	21,54	38,32	40,14	1:3,23:10,5	I
b	30			5,0	30	26,46	42,04	31,50	1:2,89: 6,7	II, III
27a	1	30	58	22,5	46	25,68	43,58	30,74	1:3,08: 6,8	I
b	5			16,5	36	26,88	44,45	28,67	1:3,01: 6,0	II
c	15			16,0	35	23,12	29,93	46,95	1:2,35:11,5	II, III
d	30			14,5	33	22,24	30,11	47,65	1:2,46:12,1	III
e	$30 \times$			13,0	32	22,33	30,10	47,57	1:2,45:11,8	III
28	$25 \times$	15	65	2,0	44	23,26	39,30	37,44	1:3,07: 9,1	I, II, III
29	$25 \times$	15	55	2,0	33	22,98	36,78	40,24	1:2,91: 9,9	I, II, III

## Gebiet D

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  (danach ist die Lösung während einer Zeit metastabil).Zweites „ Al-Hydroxyd,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gemischt.

Die Kristallisation der Lösungen des Gebietes D wird durch Bildung von Tetraaluminat während des ersten Tages gekennzeichnet.

Nachdem das Aluminat sich abgeschieden hat, fängt ein metastabiler Zustand an, in welchem keine Bodenkörper gebildet werden. Die Lösungen, die nach der Kristallisation des Tetraaluminats in der Mitte des Gebietes stehen bleiben (Versuch Nr. 32, 33, 34), können mehrere Monate aufbewahrt werden, ohne daß neue Bodenkörper erscheinen. Selbst beim Impfen mit Al-Hydroxydkristallen ändern sie sich nicht. Die Lösungen, deren Konzentration nach der Kristallisation des Tetraaluminats den Randgebieten entspricht (in der Nähe der Linien *i—k* und *l—m*) setzen allmählich ein Gemisch von Dialuminat und Al-Hydroxyd ab; bald darauf tritt auch das reguläre Trialuminat in der Mischung auf. Das Al-Hydroxyd besteht aus kleinen Kügelchen, die isotrop erscheinen und deren Lichtbrechung ziemlich schwankend ist. Anfangs wird  $n = 1,53\text{--}1,54$  gefunden,

Tabelle 4

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes *D*

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt:  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  [I 1]. Die etwaige Zeit, während welcher die Lösungen keinen Bodenkörper abscheiden [I 2].

Zweites „  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) und Al-Hydroxyd gemischt [II].

Ein Kreuz (×) bedeutet, daß die Lösung bei nochmals 30tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt

Nr. d. Vers.	Zeit d. Kristallis. (in Tagen)	Anfangskonz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkonzentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:CaO:H}_2\text{O}$	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
30a	3	70	65	65	57	19,76	37,52	42,72	1:3,45:12,2	I 1
b	15			65	57	—	—	—	—	I 2
c	15			46	45	30,96	27,37	41,67	1:1,61: 7,6	II
d	55			43	40	18,76	25,56	55,68	1:2,48:16,8	II
31a	3	65	54	63	50	18,05	39,34	42,61	1:3,96:13,4	I 1
b	>70			63	50	—	—	—	—	I 2
32a	3	74	56	71	52	18,05	39,07	42,88	1:3,93:13,4	I 1
b	>80			71	52	—	—	—	—	I 2
33a	3	80	70	75	61	19,80	36,73	43,47	1:3,37:12,4	I 1
b	>80			75	61	—	—	—	—	I 2
34a	2	80	63	77	59	17,56	38,70	43,74	1:4,01:14,1	I 1
b	>45			77	59	—	—	—	—	I 2
35a	2	90	70	85	64	18,08	39,16	42,76	1:3,94:13,4	I 1
b	20			85	64	—	—	—	—	I 2
c	30			80	60	41,64	18,85	39,51	1:0,82: 5,4	II
d	50 ×			19	29	41,90	24,00	34,10	1:1,04: 4,6	II
36a	3	100	80	92	66	24,35	34,30	41,25	1:2,56: 9,6	I 1
b	30			92	66	—	—	—	—	I 2
c	15			48	48	43,90	17,51	38,59	1:0,73: 5,0	II
d	35			40	42	34,34	24,32	41,34	1:1,29: 6,8	II



später wird die Lichtbrechung bis auf etwa 1,58 gesteigert. In den Bodenkörpern, die man durch wiederholtes Entfernen der Kristalle endlich erhält, treten die zu Büscheln angehäuften Nadeln ( $n = 1,58$ ) auf. Die Kristallisation der späteren Stufen ist genau dieselbe, wie unten betreffs der Kristallisation des Gebietes *G* erwähnt wird.

Die Lösungen, deren Konzentrationen der Nähe der Grenze  $m-k$  entsprechen, scheiden Bodenkörper aus, in welchen das Tetraaluminat von Dialuminat stark beigemischt ist (Versuch Nr. 30a, 33a, 36a). Später tritt der metastabile Zustand auch in diesen Lösungen ein.

Es geht aus dem Angeführten hervor, daß die Lösungen des Gebietes *D* bei der Kristallisation sich gegenseitig etwas verschieden verhalten. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß das Gebiet ein Zwischengebiet ist, das einen Übergang zwischen den Gebieten der kristallisierenden Lösungen *B*, *F* und *G* und dem Gebiete der nicht kristallisierenden Lösungen *H* bildet. Die Lösungen des Gebietes *D* haben jedoch die Eigenschaft gemeinsam, daß sie einen mehr oder weniger ausgeprägten Ruhezustand erreichen, wenn auch die Produkte der Randlösungen etwas verschieden sind.

### Gebiet *E*

#### Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel),  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  gemischt.

Zweites „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) und Al-Hydroxyd (Gel) gemischt.

Die Lösungen des Gebietes *E* sind dadurch gekennzeichnet, daß nebst den Produkten, die im Mikroskop als kristallin erkennbar sind, mehr oder weniger reichlich Al-Hydroxyd als Gel niedergeschlagen wird. Das Gebiet steht, streng genommen, in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Gebiet *C*; die Regelmäßigkeit der Abscheidung des Gels bei frisch bereiteten Lösungen macht eine Abgrenzung des Gebietes möglich.

Die ersten kristallinen Produkte des Gebietes *E* sind dieselben wie im Gebiete *C*, Tetraaluminat und reguläres Trialuminat, und daneben oft etwas Dialuminat. Die Kristallite der hexagonalen Aluminate sind sehr klein und dünn; das Trialuminat kristallisiert als gut erkennbare Ikositetraeder. Daneben wird das Gel niedergeschlagen, das als diffuse, von Patentblau sich stark färbende Flocken unter dem Mikroskop gut erkennbar ist. Keine der Bodenkörperanalysen zeigt einen erheblichen Überschuß von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegen  $\text{CaO}$ . Die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen läßt sich aus den Mischungen nicht berechnen. Auch die Bodenkörper der sehr stark

übersättigten Mischungen (Versuch Nr. 41a, 42a) werden nicht von merkbarem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß gekennzeichnet. Dies wird überdies durch mikroskopische Beobachtung bestätigt.

Tabelle 5

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes *E*

Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel),  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  gemischt [I].

Zweites „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  und Al-Hydroxyd gemischt (nur wenn die Konzentration die Gebiete  $B_1$  und  $B_2$  überschreitet) [II].

Ein Kreuz (×) bedeutet, daß die Lösung bei nochmals 30tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt

Nr. d. Vers.	Zeit d. Kristallis. (in Tagen)	Anfangskonz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkonzentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
37	$\frac{1}{2} \times$	8	110	0,2	103	22,65	42,10	35,25	1:3,38: 8,8	I
38	$\frac{1}{2} \times$	10	100	0,5	91	24,16	43,26	32,58	1:3,25: 7,6	I
39a	I	20	90	4,5	65	21,55	41,45	37,00	1:3,50: 9,7	I
b	14			1,0	59	26,42	44,36	29,22	1:3,05: 6,3	I, II
c	60 ×			0,5	58	41,60	13,80	44,60	1:0,55: 5,9	II
40a	$\frac{1}{2}$	30	80	12,5	57	20,35	39,75	39,90	1:3,55: 11,1	I
b	14			4,0	35	26,63	44,40	28,97	1:3,03: 6,2	I, II
c	60 ×			2,5	32	27,11	38,17	34,72	1:2,56: 7,3	II
41a	$\frac{1}{2}$	63	105	31	53	25,59	36,82	37,59	1:2,62: 8,3	I
b	40 ×			14	26	26,10	42,13	31,77	1:2,94: 7,1	I, II
42a	$\frac{1}{2}$	42	111	10	57	24,48	42,07	33,45	1:3,12: 7,7	I
b	40 ×			2	42	21,49	41,73	36,78	1:3,53: 9,7	I, II

Neu hergestellte Mischungen schlagen die zuerst zu erhaltenden Bodenkörper sehr rasch nieder und erheblich geringere Konzentration wird binnen kurzer Zeit auf diese Weise rapid erreicht. Wenn die Mutterlauge nach  $\frac{1}{2}$  Tag abgehebert wird, kristallisieren Aluminate genau so, wie sie von den Lösungen des Gebietes *C* erhalten werden. Doch wird etwas Al-Hydroxyd immer gleichzeitig gebildet (Versuch Nr. 39c, 40c). Das Hydroxyd bildet teils etwas Gelflocken von schwankender Lichtbrechung, teils auch isotrope Kügelchen ( $n = 1,55$  bis  $1,56$ ).

Die Bodenkörper des Gebietes *E* enthalten kleine Mengen eines Aluminats, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt worden ist. Die optischen Konstanten dieses Aluminats sind etwa  $n_\omega = 1,535$  und  $n_\epsilon = 1,520$ .



Gebiet F

Kristallisationsfolge:

- Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel),  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  gemischt.  
Zweites „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) gemischt.  
Drittes „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) und Al-Hydroxyd gemischt.

Die Lösungen des Gebietes F sind von denen der Gebiete B und D abhängig, wie oben betreffs der Gebiete E und C erwähnt wurde. Die zuerst sich bildenden Kristalle sind Tetra- und Dialuminate, daneben wird etwas Gel in demselben Maße wie im Gebiete E niedergeschlagen. Die angrenzenden Gebiete B und D bestimmen, in welcher Weise die Kriatallisation fortsetzen soll, so daß, nachdem die ersten Niederschläge gebildet worden sind, die Lösungen sich benehmen, als ob sie innerhalb der Gebiete B und D angefangen hätten. Hinsichtlich des Gebietes D kommt es darauf an, wie nahe der Grenze k—m die An-

Tabelle 6

Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes F

Kristallisationsfolge:

- Erstes Produkt: Al-Hydroxyd (Gel),  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  gemischt [I].  
Zweites „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) gemischt [II].  
Drittes „  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  und Al-Hydroxyd gemischt [III].

Nr. d. Vers.	Zeit d. Kristallis. (in Tagen)	Anfangskonz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkonzentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
43a	1	44	72	27	46	25,39	33,30	41,31	1:2,38: 9,2	I
b	10			24	42	23,50	31,47	45,03	1:2,43:10,8	II
c	30			23	40	21,35	29,95	48,70	1:2,55:12,9	II
44a	1	50	70	35	50	25,16	32,58	42,26	1:2,35: 9,5	I
b	5			32	45	24,40	31,00	44,60	1:2,31:10,3	II
c	30			29	42	21,68	32,08	46,24	1:2,69:12,1	II
d	30			28	38	20,97	31,93	47,10	1:2,77:12,7	II
e	60			20	28	20,07	32,10	47,83	1:2,91:13,5	II
45a	1/4	70	75	52	53	24,22	33,72	42,06	1:2,53: 9,8	I
b	5			45	44	25,36	30,30	44,34	1:2,17: 9,9	II
c	70			34	34	32,05	24,68	43,27	1:1,40: 7,6	III
46a	1/4	90	80	62	56	25,40	33,56	41,04	1:2,40: 9,1	I
b	>30			62	56	—	—	—	—	(metastabil)
47a	1/4	100	90	72	55	25,27	33,28	41,45	1:2,39: 9,3	I
b	15			41	48	45,35	14,82	39,83	1:0,59: 5,0	III
c	90			31	31	21,30	34,70	44,00	1:2,96:11,7	III
48a	1/2	83	98	42	51	26,15	31,25	42,60	1:2,21: 9,4	I
b	40			38	45	23,85	30,52	45,63	1:2,33:10,8	II

fangskonzentration liegt. Die Lösungen, deren Konzentrationen in der Nähe der Grenze  $k-m$  liegen, erreichen ein metastabiles Stadium (Versuch Nr. 46). Größere Konzentration (Versuch Nr. 47) verursacht die Bildung von Al-Hydroxyd als Kügelehen, genau wie bei den anderen Versuchen des Gebietes  $D$ . Auch die früh gebildeten Bodenkörper des Gebietes  $F$  enthalten Al-Hydroxydgel in derselben Menge, wie betreffs der Bodenkörper des Gebietes  $E$  erwähnt wurde.

#### Gebiet $G$

##### Kristallisationsfolge:

- Erstes Produkt: Al-Hydroxyd,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  gemischt.  
 Zweites „ Al-Hydroxyd,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
 Drittes „ Al-Hydroxyd,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}(?)$ .

Die Bildung der Bodenkörper aus den Lösungen des Gebietes  $G$  ist sehr kompliziert, besonders hinsichtlich der Kristallisation des Al-Hydroxyds. Die Verhältnisse müssen daher bis auf weiteres nur phänomenologisch beschrieben werden und die Ergebnisse, die durch optische und analytische Methoden erreicht worden sind, sollen nur kurz erwähnt werden.

Die Bodenkörper, die bei der ungestörten Kristallisation erzeugt werden, bestehen immer aus mehreren Verbindungen. Die Kristallisationsfolge der Verbindungen kann man nur durch eine wiederholte Untersuchung der Bodenkörper überblicken. Dabei kann man andererseits nicht dieselbe Endkonzentration wie bei ungestörter Kristallisation erreichen; die Ergebnisse müssen daher im folgenden immer mit denjenigen der ungestörten Kristallisation verglichen werden.

Die gestörte Kristallisation der Lösungen des Gebietes  $G$  zeigt, daß der Beginn der Kristallisation binnen einiger Stunden eintritt (Versuch Nr. 51, 52). Das zuerst erscheinende Produkt ist immer Al-Hydroxyd, das mit Aluminaten, überwiegend mit Dialuminat, daneben oft mit Tetraaluminat, gemischt ist. Der Gehalt an Aluminat ist größer, wenn die Konzentration in die Nähe der Linie  $m-n$  fällt, als wenn sie sich an der Linie  $l-o$  nähert. Die Aluminate bilden gut erkennbare Kristalltafeln. Das Hydroxyd kristallisiert während der ersten Tage teils als sehr kleine Kügelchen, die einen Durchmesser von einigen Mikronen betragen, teils als schuppenartige Aggregate. Im Mikroskop erscheinen die Kügelchen isotrop. Ihre Lichtbrechung ist sehr schwer zu bestimmen. Sie wird in vereinzelten Fällen auf 1,48 geschätzt. Es kommt sehr oft vor, daß die inneren



Teile der Kügelchen eine geringere Lichtbrechung als die äußeren Schichten besitzen; dieses Verhältnis erschwert in hohem Grade die Bestimmung der Lichtbrechung. In einigen Fällen kann die Lichtbrechung der äußeren Zonen der Kugeln bis auf 1,53 geschätzt werden. Das abgeschiedene Hydroxyd tritt jedoch vorwiegend als schuppenartige Aggregate auf. Die Oberflächen dieser Schuppen erscheinen etwas uneben, als ob die Schuppen aus sehr kleinen Körnern zusammengesetzt wären. Die obenerwähnten Kügelchen treten jedoch unabhängig von den Schuppen auf. Die Lichtbrechung der Schuppen ist schwankend, sie liegt zwischen 1,48 und 1,53.

Tabelle 7  
Die Anfangskonzentration fällt innerhalb des Gebietes G  
Kristallisationsfolge:

Erstes Produkt: Al-Hydroxyd,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  gemischt [I].  
Zweites „ Al-Hydroxyd,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  gemischt [II].  
Drittes „ Al-Hydroxyd,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$  (?) gemischt [III].  
Ein Kreuz (×) bedeutet, daß die Lösung bei nochmals 30 tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt

Nr. d. Vers.	Zeit d. Kristallis. (in Tagen)	Anfangskonz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkonzentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$	Mikroskop. Best. der Bodenkörper
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
49a	2	105	72	97	69	34,41	30,37	35,22	1:1,61: 5,8	I
b	15			38	48	38,34	22,60	39,06	1:1,07: 5,8	II
c	25			32	40	32,40	22,27	45,33	1:1,25: 7,9	III
d	80 ×			29	32	20,70	33,88	45,42	1:2,98:12,4	III
50a	2	112	85	50	50	32,27	27,20	40,53	1:1,53: 7,1	I
b	14			45	47	32,87	24,70	42,43	1:1,37: 7,3	II
c	25			43	44	31,11	26,03	42,86	1:1,52: 7,8	III
d	40			36	34	25,88	31,22	42,90	1:2,11: 9,2	III
e	60 ×			34	31	22,67	33,50	43,83	1:2,68:10,9	III
51a	1	130	90	45	49	41,70	16,01	42,29	1:0,70: 5,7	I
b	15			41	45	28,07	37,25	34,68	1:2,41: 7,0	II
c	90 ×			33	35	21,13	32,66	46,21	1:2,81:12,4	III
52a	1/2	120	84	78	58	31,04	27,98	40,98	1:1,64: 7,5	I
b	3			55	52	27,20	20,85	51,95	1:1,39:10,8	I
c	40			33	40	49,36	15,40	35,24	1:0,57: 4,0	II
53a	75	95	56	21	38	51,46	9,94	38,60	1:0,35: 4,2	I, II, III
b	70 ×			14	30	23,79	30,77	45,44	1:2,35:10,8	II, III
54a	75	140	84	22	43	50,10	12,15	37,75	1:0,44: 4,3	I, II, III
b	70 ×			15	32	21,13	32,70	46,17	1:2,81:12,4	II, III
55	80	108	70	21	38	43,70	22,35	33,95	1:0,93: 4,4	I, II, III

Während der fortschreitenden Kristallisation werden Dialuminat, reguläres Trialuminat und Al-Hydroxyd gebildet und das Tetra-

aluminat hört ganz zu kristallisieren auf (Versuch Nr. 49b, 50b, 51b). Das Hydroxyd bildet teils Kügelchen, teils Schuppen. Die Lichtbrechung der Kügelchen ist überwiegend 1,55—1,56; auch kommen solche Kügelchen vor, die die Lichtbrechung 1,53—1,54 besitzen. Keine Doppelbrechung kann entdeckt werden. Die Kügelchen zeigen oft dasselbe Phänomen, das oben erwähnt wurde, nämlich daß der innere Teil eine geringere Lichtbrechung aufweist als die äußere Hülle. In dieser Kristallisationsstufe ist der Gehalt an Aluminat im Vergleich zum Hydroxyd geringer als in der früheren Stufe. Die Lichtbrechung der Schuppen schwankt zwischen 1,50 und 1,55.

Die Aluminate überwiegen in den noch später erhaltenen Bodenkörpern (Versuch Nr. 49d, 50d, 51c). Nunmehr kristallisieren das Dialuminat und das hexagonale Trialuminat; das reguläre Trialuminat tritt nicht mehr auf. Das Al-Hydroxyd bildet überwiegend Kügelchen, deren Lichtbrechung 1,55—1,56 beträgt. Es kommen auch solche vor, deren Lichtbrechung 1,57—1,58 beträgt; in diesen Kügelchen wird oft eine allerdings ganz schwache Doppelbrechung beobachtet, die darauf hindeutet, daß die Kügelchen aus sehr dünnen, radial gestellten Nadelchen aufgebaut sind. Die Nadeln treten auch als Büschel auf, und ihre Doppelbrechung kann in diesen Fällen auf höchstens einige Tausendstel geschätzt werden. Nadeln ähnlicher Art ohne Doppelbrechung kommen auch vor. — Die schuppenartigen Hydroxydformen werden in diesen Fällen nur in untergeordneter Menge gebildet.

Nach der letzterwähnten Kristallisation enthält die Mutterlauge noch große Mengen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  (etwa 30 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 40 mg  $\text{CaO}$  in 100 cm<sup>3</sup>). Bei der fortgesetzten Kristallisation werden jedoch nur kristalline Aluminate gebildet (Versuch Nr. 49d, 50d, e, 51c) und die Lösungen nähern sich der Linie  $d-i$  (Fig. 1).

Bei der gestörten Kristallisation treten die Kristallisationsstufen durch die Verschiedenheit der gebildeten Produkte zutage. Die Endkonzentration fällt innerhalb des Gebietes  $B$  in die Nähe der Linie  $d-i$ . Diese Versuche zeigen auch, daß bei der Kristallisation nur die Gebiete  $D$  und  $B$  überschritten werden und daß die Lösungen das Gebiet  $H$  der metastabilen Lösungen nicht erreichen.

Wenn die Kristallisation der Lösungen des Gebietes  $G$  ungestört verläuft, wird eine Mischung der obenerwähnten Produkte erhalten (Versuch Nr. 53, 54, 55). Wird — wie oben erwähnt — die Bildung der Aluminate durch die gestörte Kristallisation befördert, so ist die ungestörte Kristallisation für die Bildung des Al-Hydroxyds be-



günstigend. Die Endlösungen der gestörten Kristallisation sind reicher an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ärmer an  $\text{CaO}$  (Versuch Nr. 49b, 50e, 51c) als die erhaltenen Endlösungen der ungestörten Kristallisation (Versuch Nr. 53a, 54a).

In den Bodenkörpern, die während des Verlaufes von 1—2 Mon. bei ungestörter Kristallisation erhalten werden, beobachtet man im Mikroskop alle Aluminate. Das Hydroxyd kommt auch in sämtlichen beschriebenen Formen vor. Die größeren Sphärolithen enthalten oft in ihren inneren Teilen die schwächer lichtbrechenden Formen; ihre äußeren Teile bestehen aus den sehr schwach doppelbrechenden, radial gestellten Nadeln. Die kleineren Sphärolithen sind gewöhnlich anscheinend isotrop. Die Schuppen besitzen sehr schwankende Lichtbrechung; in den stärker lichtbrechenden Formen beobachtet man oft eine schwache Doppelbrechung. Die innige Mischung der Produkte erschwert jedoch eine systematische Untersuchung. — Die Endkonzentration dieser Kristallisation fällt in die Nähe der Linie  $c-d$  (Fig. 1).

Trotz ungestörter Kristallisation während beinahe 3 Monate setzen die abgeheberten Lösungen bei fortgesetztem Aufbewahren kleine Mengen neuer Bodenkörper ab. Diese Bodenkörper bestehen größtenteils aus regulärem Trialuminat, mit hexagonalen Aluminaten beigemischt (Versuch Nr. 53b, 54b); kein Hydroxyd wurde entdeckt. Die Mutterlaugen nähern sich dann der geringsten Konzentration, bei welcher Bodenkörper überhaupt gebildet werden (etwa 15 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30 mg  $\text{CaO}$ ).

Die obenerwähnten Versuche gestatten nur selten die Berechnung der Zusammensetzung der Hydroxydformen, weil die Bodenkörper oft von drei oder mehreren Verbindungen zusammengesetzt sind. Der Versuch Nr. 51a enthält nur ein Aluminat (Dialuminat); die Berechnung der Zusammensetzung des Hydroxyds gibt  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3,98$  an.

Die freiwillige Zersetzung der normalen monoaluminatischen Lösungen (Lösung A) findet nur innerhalb des Gebietes  $G$  statt. Wird die Konzentration derart geändert, daß die Lösung innerhalb des Gebietes  $H$  fällt, werden überhaupt keine Bodenkörper gebildet. Wird dagegen die Anfangslösung aus der sehr instabilen Lösung  $B$  bereitet, werden Bodenkörper selbst innerhalb des Gebietes  $H$  gebildet. Innerhalb der ersten Tage scheiden solche Lösungen reichlich Al-Hydroxyd ab, und die Mutterlaugen nähern sich rasch der Linie  $d-e$  (Fig. 1). Das Hydroxyd besteht aus sehr kleinen isotropen Körnern, deren Lichtbrechung ziemlich gleichmäßig ist ( $n = 1,53-1,54$ ). In den

Tabelle 8

Das Niederschlagen von Al-Hydroxyd aus monoaluminatischen sehr instabilen Lösungen

Ein Kreuz (×) bedeutet, daß die Lösung bei nochmals 30tägigem Aufbewahren keinen Bodenkörper absetzt

Nr. d. Vers.	Zeit d. Kristallis. (in Tagen)	Anfangskonz. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Endkonzentrat. mg in 100 cm <sup>3</sup>		Zusammensetz. der Bodenkörper in Proz.			Molare Proportion der Bodenkörper Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaO:H <sub>2</sub> O	Mikroskop. Best. der Bodenkörper ●
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O		
56	45 ×	5	3	2,2	2,4	—	—	—	—	Schuppen
57	45 ×	10	6,5	4,4	6,0	—	—	—	—	
58	45 ×	24	14	13	12	58,50	2,95	38,55	1:0,09:3,7	
59	45 ×	40	23	12	20	54,60	5,12	40,28	1:0,17:4,2	
60	45 ×	56	32	14	29	53,00	6,35	40,65	1:0,22:4,3	Körner
61	10 ×	32	18	17	17	59,20	2,71	38,09	1:0,08:3,6	
62	10	70	39	21	36	57,46	2,46	40,08	1:0,08:4,0	
63	10	74	40	18	37	57,25	1,76	40,99	1:0,06:4,1	
64	2	100	50 <sup>1)</sup>	31	46	52,31	7,61	—	1:0,26:—	Mit CO <sub>2</sub> behandelt
			(60)							
65a	2	100	40 <sup>1)</sup>	22	32	44,65	15,04	—	1:0,77:—	
			(60)							
b	30 ×			17	25	26,30	29,44	—	1:2,04:—	
66a	2	100	30 <sup>1)</sup>	19	28	42,06	17,28	—	1:0,75:—	
			(60)							
b	30 ×			17	27	47,90	11,76	—	1:0,45:—	

Bodenkörpern kommen Körner von CaCO<sub>3</sub> und Kristalle von hexagonalen und regulären Aluminaten sehr spärlich vor. Die Analysen zeigen, daß das Hydroxyd einen Wassergehalt von 4 Mol H<sub>2</sub>O enthält; dieselbe Zusammensetzung wurde in dem bei 20° gebildeten Hydroxyd nachgewiesen. Die Bodenkörper wurden (wie in den Versuchen bei 20°) durch Waschen mit Aceton und Äther gereinigt; sie waren ganz frei von den Waschflüssigkeiten. Einige der Bodenkörper wurden auch aufs neue analysiert nach Aufbewahren über Natronkalk während 3 Monate in lose gekorkten Präparatrohren (Versuch Nr. 59, 60, 62; Beispiel: Versuch Nr. 62 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO:H<sub>2</sub>O = 1:0,08:3,9). Die Analysen weisen beinahe dieselbe molare Proportion auf. Auch wenn der gesamte Kalkgehalt als Aluminat gebunden ist, so zeigen die Analysen, daß der Wassergehalt zwischen 3,5 und 4 Mol H<sub>2</sub>O liegt.

Außer der feinkörnigen Hydroxydform, die sich in der Flüssigkeit bildet, schlägt Hydroxyd als eine dünne Schicht an die Wände der Kolben nieder. In den Präparaten beobachtet man dies Hydroxyd als schuppenartige Anhäufungen von schwankender Lichtbrechung (1,48—1,54). Wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, werden keine

<sup>1)</sup> Berechneter CaO-Gehalt.



Hydroxydkörner gebildet, sondern alles Hydroxyd schlägt an die Wände der Kolben nieder (Versuch Nr. 56, 57, 58). Die Zusammensetzung der Schuppen entspricht auch annähernd  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Versuch Nr. 58).

Das feinkörnige Hydroxyd, das in den sehr instabilen Monoaluminatlösungen (Lösung B) gebildet wird, kann auch aus den weniger instabilen Lösungen (A) erhalten werden. Wenn die frisch bereitete Monoaluminatlösung rasch bis auf 40° erwärmt wird und  $\text{CO}_2$  dann in begrenzter Menge in die Lösung hereingeleitet wird, so schlägt das Hydroxyd als sehr kleine Körner nieder (Versuch Nr. 64, 65, 66). Dabei wird das Hydroxyd durch  $\text{CaCO}_3$  verunreinigt; auch wurde in den Bodenkörpern ein hexagonales Aluminat beobachtet, dessen Lichtbrechung ( $n_\omega = 1,549$ ,  $n_e = 1,527$ ) mit den bisher bekannten Aluminaten nicht übereinstimmte. Die Zusammensetzung des Hydroxyds kann daher nicht aus den Analysen berechnet werden. Die Endkonzentrationen der Mutterlaugen liegen auch in diesen Fällen in der Nähe der Linie *d—e*.

Durch das Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die Lösungen wird eine fremde Verbindung hinzugefügt, die nicht zum System der Aluminatlösungen gehört. Indessen kommen bisweilen beim Abbinden des Zements Reaktionen vor, bei welchen der Kalkgehalt der Lösungen herabgesetzt wird. Auch könnte die Bedeutung der sehr instabilen Lösungen (Lösung B) fraglich sein, weil die Extrakte des Zements immer der stabileren Lösung A entsprechen. Die aus der instabilen Lösung B hergestellten Hydroxydformen findet man jedoch oft beim Hydratisieren anderer Anhydroaluminatwieder, und die obenerwähnte Herstellungsweise des Hydroxyds ist eine, welche annähernd reine Bodenkörper dieser Art liefert.

### Gebiet H

#### Metastabile Lösungen

Die Lösungen, deren Konzentration innerhalb des Gebietes H liegt, scheiden keine Bodenkörper ab. Sie müssen jedoch aus der weniger instabilen Lösung A oder aus den Lösungen, die aus Al-Metall und Kalkwasser bereitete worden sind, hergestellt werden. Die metastabilen Lösungen sind während längerer Zeit aufbewahrt worden (45—70 Tage); selbst beim Impfen mit Al-Hydroxyd wird kein Bodenkörper gebildet. Daß sie nicht als ungesättigt sondern als metastabil aufgefaßt werden müssen, geht aus den obenerwähnten Verhältnissen hervor.

#### Zusammenfassung

Aus den Lösungen, die durch Mischung aus frisch bereiteten Calciumaluminatlösungen und Kalkwasser hergestellt werden, kri-

stallisieren Bodenkörper, die optisch und analytisch untersucht worden sind.

Ein Hauptzug der Kristallisation ist, daß die Anfangskonzentration der Mischung von entscheidender Bedeutung für die Kristallisationsfolge ist.

Auf Grund der Kristallisation der Anfangslösungen wurde das Dreieck (Fig. 1) in Kristallisationsgebiete eingeteilt. Die innerhalb der einzelnen Gebiete bei jeder Konzentration angefangene Kristallisation erzeugt Kristalle in gleichartiger Folge. Die verschiedenen Kristallisationsstufen überlagern aber einander gesetzmäßig.

Die Verbindungen der Kristallisationsfolgen sind:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O} (?)$ , Al-Hydroxyd als Gel und als krypto- und mikrokristalline Aggregate. Dem am frühesten gebildeten Hydroxyd kommt die Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu; das später gebildete ist wahrscheinlich Hydrargillit oder Bayerit. Die Lichtbrechung der Verbindungen ist bestimmt worden.

Innerhalb jedes Kristallisationsgebietes wird Tetraaluminat immer als zuerst gebildetes Produkt erhalten, oft mit anderen Verbindungen gemischt. Nachdem diese Kristallisation beendet ist, kristallisieren gesetzmäßig die Verbindungen, die für die respektiven Gebiete charakteristisch sind. Dabei werden die Grenzen der Anfangskonzentrationsgebiete weit überschritten.

Innerhalb des Dreiecks verläuft die Kristallisation nach zwei Hauptrichtungen hin; die eine beruht hauptsächlich auf der Kristallisation der Ca-Aluminate, die andere im wesentlichen auf der Bildung von Al-Hydroxyd. Die reinen Aluminate werden aus denjenigen Lösungen gebildet, in welchen die molare Proportion  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  größer als 2 ist, das Hydroxyd dagegen hauptsächlich, wenn diese Proportion zwischen 1 und 2 fällt. Innerhalb eines gewissen Verdünnungsgebietes sind die zuletzt erwähnten Lösungen jedoch metastabil.

**Stockholm, Geologische Landesanstalt.**

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1932.



## Über die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid (Bromid) auf einige aliphatische Alkohole und auf Aceton<sup>1)</sup>

Von H. FUNK, J. SCHORMÜLLER und W. HENSINGER

Vor einiger Zeit konnten wir an dieser Stelle<sup>2)</sup> zeigen, daß die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid bzw. Bromid auf Eisessig zu definierten, gut kristallisierenden Substitutionsverbindungen führt, welche 3 Atome Aluminium pro Molekül enthalten. Wie im folgenden gezeigt werden soll, erhält man entsprechende Verbindungen auch mit Alkoholen. Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Alkohole liegt eine Arbeit von PERRIER und POUGET<sup>3)</sup> vor. Da wir bei unseren Versuchen anders vorgegangen sind als die genannten Autoren, ist es erklärlich, daß wir auch zu anderen Verbindungen kommen als diese. Wir haben jedoch in der Folge auch zum Teil die von PERRIER und POUGET beschriebenen Verbindungen nach deren Angaben hergestellt, kommen aber auf Grund unserer Analysen trotzdem zu anderen Formeln als die Genannten, worauf weiter unten im einzelnen eingegangen wird.

Die direkte Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Alkohole verläuft sehr energisch. Unter starker Wärmeentwicklung löst sich das Chlorid, wobei Chlorwasserstoff entsteht, welcher zunächst im Alkohol gelöst bleibt. Nimmt man aber im Verhältnis zum Chlorid nur sehr wenig Alkohol, so kann man alsbald das Entweichen von Chlorwasserstoff beobachten. Wegen der großen Löslichkeit der Reaktionsprodukte kann man sehr konzentrierte, ölige bis sirupöse Lösungen erhalten. Diese kristallisieren nur schlecht und die Kristalle lassen sich von den viskosen Mutterlaugen nur schwer völlig befreien. Durch Zusatz von absolutem Äther kann man aber schön pulverige oder feste Kristallisationen erzielen und die Reaktionsprodukte in großer Reinheit isolieren.

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Münchener Chemischen Gesellschaft am 18. Febr. 1932.

<sup>2)</sup> H. FUNK u. J. SCHORMÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931), 93.

<sup>3)</sup> G. PERRIER et I. POUGET, Bull. Soc. chim. (III) **25** (1901), 551.

## Versuche

### Aluminiumchlorid und Methylalkohol

5 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst und die Lösung nötigenfalls durch ein Glasfilter filtriert. Die klare Lösung wird mit 25 cm<sup>3</sup> absoluten Äthers verrührt und gut verschlossen etwa 1/2 Tag an einem kühlen Ort stehen gelassen. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird unter möglichstem Schutz vor Feuchtigkeit rasch abgesaugt und gut mit absolutem Äther gewaschen. Man bringt das Präparat ätherfeucht in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator und entfernt den restlichen Äther durch kurzes Evakuieren. Weißes Kristallpulver: im Mikroskop Aggregate kleiner derber Kriställchen, oft auch Nadelchen. Beim Erhitzen gibt die Substanz brennbare Dämpfe ab. Der Rückstand verkohlt schwach.

Analyse: Al 8,78, 8,95%; Cl 31,21, 31,21%; C 21,98%; H 7,47%.

Berechnet für  $\text{AlCl}_2(\text{OCH}_3) \cdot 2\text{AlCl}_3 \cdot 16\text{CH}_3\text{OH}$  (I):

Al 8,91%; Cl 31,23%; C 22,46%; H 7,44%.

(Bei der Bestimmung des Kohlestoffs erhält man etwas zu niedrige Werte, was mit der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz zusammenhängt. Man muß infolgedessen für diesen Zweck ganz frisch und sorgfältig bereitete Präparate benutzen, alle Operationen möglichst rasch ausführen und Berührung mit der Luft möglichst vermeiden.)

Eingeschmolzen oder in trockener Luft ist die Substanz haltbar. In Berührung mit feuchter Luft gibt sie jedoch Methylalkohol ab:

Versuch. 0,1551 g Substanz verloren in einem langsamen Strom sorgfältigst mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Luft innerhalb 1 Stunde praktisch nicht an Gewicht (0,9 mg Verlust). — Leitet man jedoch ungetrocknete Luft darüber, so ist die Gewichtsabnahme in der gleichen Zeit viel größer, und es scheint, als ob zunächst die 16 Moleküle Kristallalkohol durch Wasser ersetzt würden. Leitet man noch länger Luft darüber, so beobachtet man schließlich wieder eine Gewichtszunahme, wobei deutliche Merkmale des Feuchtwerdens und der Zersetzung auftreten.

Versuch. 0,1726 g Substanz wurden so lange mit ungetrockneter Luft behandelt, bis das Gewicht nicht mehr abnahm. Es hinterblieben 0,1358 g. Die Analyse dieses Rückstands ergab 41,0% Cl und 12,35% Al. Unter der Annahme, daß die 16 Moleküle Kristallalkohol durch Wasser ersetzt werden, hätte man einen Rückstand von 0,1300 g mit einem Gehalt von 11,88% Al und 41,46% Cl erwarten müssen.

Erhitzt man die oben beschriebene Verbindung im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe (unter Zwischenschaltung von Trockenmitteln) im



Ölbad, so beobachtet man bei etwa 150° eine kräftige Gasentwicklung, erkennbar an dem starken Brodeln der pulverigen Substanz. Steigert man die Temperatur auf 200° und beläßt dabei unter dauerndem Evakuieren einige Stunden, so hört die immer schwächer werdende Gasentwicklung schließlich auf und es hinterbleibt ein weißes Pulver. Die Analyse desselben zeigt, daß es sich bei diesem Vorgang nicht nur um eine Abspaltung des Kristallalkohols, sondern um eine weitergehende Umsetzung handelt.

Analyse: Al 29,50, 29,88%; Cl 25,80, 24,88%.

Diese Werte deuten auf die Formel  $\text{Al}_3\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3$ , für die sich 29,22% Al und 25,58% Cl berechnen. In Anbetracht der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bleiben für den Bau dieser Verbindung zwei Möglichkeiten, nämlich  $2\text{AlOCl} \cdot \text{Al}(\text{OCH}_3)_3$  und  $2\text{AlO}(\text{OCH}_3) \cdot \text{AlCl}_2(\text{OCH}_3)$  (II), die beide der obigen Bruttoformel entsprechen.

#### Aluminiumchlorid und Äthylalkohol

Zur Darstellung der Äthylalkoholverbindung löst man 9 g wasserfreies Aluminiumchlorid in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und filtriert nötigenfalls durch ein Glasfilter. Das Filtrat wird mit 45 cm<sup>3</sup> absolutem Äther durchgerührt und gut verschlossen etwa 1/2 Tag an einem kühlen Ort stehen gelassen.<sup>1)</sup> Die auskristallisierte Substanz wird abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Man bringt das Präparat ätherfeucht in einen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschickten Exsikkator und entfernt den anhaftenden Äther durch kurzes Evakuieren. Weißes Kristallpulver. An den Gefäßwandungen findet man häufig gut ausgebildete Kristalle. Unter dem Mikroskop erkennt man Würfel, Oktaeder und Kombinationen beider. Die Substanz spaltet an feuchter Luft Alkohol ab. Im Gegensatz zur Methylalkoholverbindung schmilzt sie beim Erhitzen. FP. 90° (unkorrigiert im zugeschmolzenen Röhrchen).

Analyse: Al 9,30, 9,24%; Cl 32,60, 32,65%; C 30,41%; H 7,26%.

Berechnet für  $\text{AlCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot 2\text{AlCl}_3 \cdot 10\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (III):

Al 9,30%; Cl 32,60%; C 30,34%; H 7,53%.

Die den Substanzen (I) und (III) entsprechenden Verbindungen des Aluminiumbromids müßten auf analoge Weise zu erhalten sein. Da das wasserfreie Aluminiumbromid aber sehr heftig mit den Alkoholen reagiert, haben wir in diesem Falle die Reaktion durch ein indifferentes Lösungsmittel gemildert.

<sup>1)</sup> Bisweilen tritt durch Übersättigung eine starke Kristallisationsverzögerung ein. Falls man sie nicht durch Impfen beseitigen kann, ist es am besten, einen neuen Ansatz zu machen.

**Aluminiumbromid und Methylalkohol**

Zu etwa 15–20 cm<sup>3</sup> absoluten Methylalkohols wird unter Umschwenken eine fast gesättigte Lösung von Aluminiumbromid in gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft (jeder Tropfen reagiert unter Zischen, Gefäß mit Wasser kühlen!), bis eine dicke milchige Suspension entsteht. Nun setzt man 10–15 cm<sup>3</sup> absoluten Äthers zu und rührt durch, wobei sich eine zähe, breiige Masse bildet. Etwas überstehende Flüssigkeit wird abgegossen. Den Brei löst man in möglichst wenig absolutem Methylalkohol und versetzt mit absolutem Äther bis zur Trübung. Man läßt dann gut verschlossen  $\frac{1}{2}$  Tag an einem kühlen Ort stehen. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird unter möglichster Vermeidung von Feuchtigkeit abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen, dessen Reste in der schon mehrfach beschriebenen Weise entfernt werden. Die weiße, äußerst hygroskopische Substanz zeigt unter dem Mikroskop kleine flache Prismen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen.

Analyse: Al 6,37, 6,38%; Br 50,55, 50,52%.

Berechnet für  $\text{AlBr}_2(\text{OCH}_3) \cdot 2\text{AlBr}_3 \cdot 16\text{CH}_3\text{OH}$  (IV):

Al 6,41%; Br 50,53%.

Da diese Substanz das Analogon der oben beschriebenen Verbindung (I) ist, wurde wegen ihrer großen Zerfließlichkeit von einer Verbrennungsanalyse abgesehen.

**Aluminiumbromid und Äthylalkohol**

Zu 15 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohols wird, wie vorstehend beschrieben, eine Lösung von Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff zugetropft, bis eine milchige Emulsion entsteht. Dann gibt man 10 cm<sup>3</sup> absoluten Äther zu, rührt durch, und tropft unter Umschwenken weiter Aluminiumbromidlösung ein, bis sich ein dicker Kristallbrei bildet.<sup>1)</sup> Etwa darüberstehende Flüssigkeit wird abgegossen und der Kristallbrei in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung wird mit absolutem Äther versetzt, bis sich ein farbloses Öl abscheidet, das nach einigem Stehen (in gut verschlossenem Gefäß!) unter der ätherischen Flüssigkeit kristallin wird, besonders, wenn man öfters kräftig durchschüttelt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und dieser in der beschriebenen Weise entfernt. Die Substanz bildet ein weißes, äußerst hygroskopisches Kristallpulver. Aus verdünnten Lösungen erhält man gut ausgebildete Kristalle und

<sup>1)</sup> Es scheint nicht zweckmäßig zu sein, diese blättchenförmigen Kristalle direkt zu isolieren, da sie sich von der öligen Mutterlauge nur schwer völlig befreien lassen.



zwar stark lichtbrechende Rhomboeder, oft von fast würfelförmiger Gestalt. FP.  $104^{\circ}$  (unkorrigiert im zugeschmolzenen Röhrchen), nachdem kurz zuvor Sinterung eintritt.

Analyse: Al 5,43; 5,40%; Br 43,89, 43,81%.

Berechnet für  $\text{AlBr}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot 2\text{AlBr}_3 \cdot 15\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (V):

Al 5,56%; Br 43,85%.

Diese Substanz unterscheidet sich also von der entsprechenden Cl-haltigen Verbindung (III) durch einen Mehrgehalt von 5 Molekülen Kristallalkohol.

#### Aluminiumchlorid und Propylalkohol

n-Propylalkohol reagiert mit wasserfreiem Aluminiumchlorid ebenfalls unter Chlorwasserstoffentwicklung, doch gelingt es nicht, wie im Falle des Methyl- oder Äthylalkohols, das Reaktionsprodukt durch Ätherzusatz zur Abscheidung zu bringen. Auch andere Lösungsmittel, wie  $\text{CS}_2$  oder  $\text{CCl}_4$  bewähren sich nicht. Dagegen läßt es sich durch Zusatz von absolutem Aceton ausfällen:

2 g Aluminiumchlorid werden in  $5 \text{ cm}^3$  absolutem n-Propylalkohol gelöst, wobei man mit Wasser kühlt, wenn die Reaktion heftig wird. Die nötigenfalls durch ein Glasfrittefilter filtrierte Lösung wird mit soviel absolutem Aceton versetzt, daß eine reichliche Fällung eintritt. Diese wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und dessen Reste durch kurzes Stehen im evakuierten, mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  beschickten Exsikkator entfernt. Weißes, sehr fein kristallines hygroskopisches Pulver.

Analyse: Al 11,31, 11,19%; Cl 39,49, 39,12%.

Berechnet für  $\text{AlCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7) \cdot 2\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (VI):

Al 11,18%; Cl 39,18%.

Daß diese Substanz kein Aceton enthält, läßt sich leicht durch die bekannte Probe mit Nitroprussidnatrium nachweisen.<sup>1)</sup>

Da die vorstehend beschriebenen, bei unserer Arbeitsweise entstehenden Verbindungen völlig von denen abweichen, welche PERRIER und POUGET<sup>2)</sup> in ihrer Arbeit anführen, haben wir die Versuche dieser Autoren, soweit sie die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Methyl- und Äthylalkohol betreffen, zum Teil wiederholt, wobei wir uns genau an ihre Angaben hielten. Jedoch hielten wir es für unbedingt nötig, die teilweise mit einer öligen Mutterlauge behafteten und feuchtigkeitsempfindlichen Produkte gut mit absolutem Äther bzw. trockenem Schwefelkohlenstoff zu waschen. Dabei zeigte sich, daß die so erhaltenen Produkte andere Analysenwerte ergaben, als für die von den Verfassern angegebenen Verbindungen zu erwarten ist.

<sup>1)</sup> v. BITTÓ, A. 267 (1892), 372.

<sup>2)</sup> G. PERRIER u. I. POUGET, Bull. Soc. chim [III] 25 (1901), 551.

Die von ihnen angeführte Additionsverbindung mit Äthylalkohol ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) stellten wir genau nach ihrer Angabe her. Den mit Mutterlauge durchtränkten Kristallkuchen brachten wir in absoluten Äther, wobei er zu einem weißen Kristallpulver zerfiel. Dasselbe wurde abgesaugt, gut mit absolutem Äther gewaschen und dieser in der oben beschriebenen Weise entfernt.

Analyse: Al 9,19%; Cl 32,31%; FP. 90°.

Das aus diesen Zahlen berechnete Atomverhältnis  $\text{Al}:\text{Cl} = 3:8,02$  zeigt, daß es sich hier nicht um eine Additions-, sondern um eine Substitutionsverbindung handelt, und zwar ist sie mit der oben beschriebenen Verbindung (III) identisch (ber. 9,30% Al; 32,60% Cl; FP. 90°).

Auch die von PERRIER und POUGET angeführte Additionsverbindung mit Methylalkohol ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{CH}_3\text{OH}$ ) stellten wir genau nach ihren Angaben her. Das in brockigen, mit Mutterlauge durchtränkten Massen anfallende Reaktionsprodukt saugten wir ab und wuschen es sehr gut mit absolutem Äther aus.

Analyse: Al 10,42%; Cl 34,57%.

Berechnet für  $\text{AlCl}_2(\text{OCH}_3) \cdot \text{AlCl}_3 \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$  (VII):

Al 10,40%; Cl 34,19%.

Demnach ist also auch diese Substanz eine Substitutionsverbindung.

Wir konnten diese Verbindung auch noch auf eine andere Weise erhalten, die den Vorzug hat, daß man ein feinkristallines, leichter auswaschbares Produkt erhält: eine Lösung von 1,5 g absolutem Methylalkohol in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äther wird in einer Kältemischung auf  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  abgekühlt und dann unter dauerndem Umschwenken und Kühlen eine Lösung von 1 g Aluminiumchlorid in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Äther zugetropft. Das Reaktionsprodukt, welches sich sofort abscheidet, wird abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und in der beschriebenen Weise isoliert. Weißes mikrokristallines Pulver.

Analyse: Al 10,52%; Cl 34,48%.

Dies entspricht der oben angeführten Formel.

Die von den Genannten angeführte Substitutionsverbindung mit Methylalkohol ( $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_2$ ) stellten wir ebenfalls nach ihren Angaben her. Wir erhielten sie bisweilen in prachtvollen 4—5 cm langen Nadeln. Diese sehr empfindliche Substanz (sie hält sich selbst eingeschmolzen nur kurze Zeit) weicht in ihrem Verhalten von den oben angeführten Verbindungen in mancher Beziehung ab und ist offenbar wesentlich komplizierter zusammengesetzt als die Verfasser annehmen. Bei verschiedenen Präparaten fanden wir stets ein Atomverhältnis



$\text{Al}:\text{Cl} = 5:9$  (bzw. 9,1) und die Analysen stimmen für eine Verbindung  $\text{Al}_5\text{Cl}_9\text{O}(\text{OCH}_3)_4$  (VIII).

Berechnet: Al 22,70%; Cl 53,71%  
 Gefunden: Al 22,23, 22,43%; Cl 53,44, 53,67%.

Die Substanz schmilzt bei 69—70° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Auch sonst dürfte vielleicht noch diese oder jene der in der Literatur beschriebenen Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids in Wirklichkeit eine Substitutionsverbindung sein. Ein solcher Fall scheint nach unserer Ansicht bei dem Reaktionsprodukt mit Aceton vorzuliegen.

#### Aluminiumchlorid und Aceton

Fügt man zu einigen Gramm wasserfreien Aluminiumchlorids wenig gut getrocknetes Aceton, so tritt, je nach der Beschaffenheit des Chlorids, sofort oder nach wenigen Augenblicken eine heftige Reaktion mit starker Wärmeentwicklung ein, und man beobachtet das Entweichen von Chlorwasserstoff. Es entsteht eine braune, ölige Flüssigkeit, aus der sich nur schwierig eine definierte Aluminiumverbindung isolieren lassen dürfte. — Gelegentlich einer Arbeit über die Reduktion von Aceton mit metallischem Magnesium bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hat M. I. USCHAKOW<sup>1)</sup> bemerkt, daß beim Zufügen von Aceton zu einer ätherischen Lösung von Aluminiumchlorid eine weiße kristalline Verbindung entsteht, für die er die Formel  $\text{Al}_3\text{Cl}_9 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  angibt.

Wir haben diese Verbindung ebenfalls hergestellt, wobei wir Aluminiumchlorid und Aceton nicht im Verhältnis 1:2, sondern im Verhältnis 1:1,5 aufeinander einwirken ließen: 3 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und zu der klaren Lösung ein Gemisch von 2 g wasserfreiem Aceton und 5 cm<sup>3</sup> absolutem Äther unter Umschwenken zugetropft. Das Reaktionsprodukt fällt bei den ersten Tropfen ölig aus, erstarrt aber sofort zu Kristallen. Nachdem die ganze Acetonlösung zugetropft war, blieb das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit gut verschlossen stehen. Dann wurde die Substanz unter möglicher Vermeidung von Feuchtigkeit abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und dessen Reste durch kurzes Stehen im evakuierten Exsikkator entfernt. Weißes Kristallpulver (Blättchen); sehr feuchtigkeitsempfindlich. FP. 116° (im zugeschmolzenen Röhrchen). — Nach USCHAKOW 110—114°.

Analyse: Al 13,34, 13,65%; Cl 44,02, 44,20%.

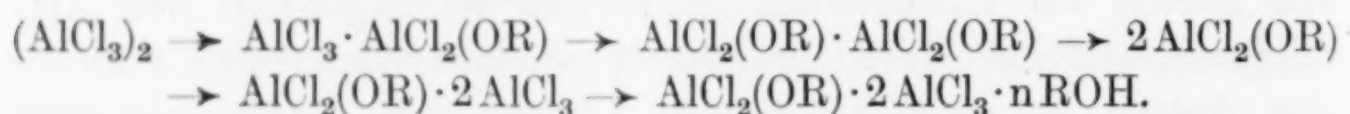
Berechnet für  $\text{AlCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{AlCl}_3 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (IX):  
 Al 13,34%; Cl 43,85%.

<sup>1)</sup> M. I. USCHAKOW, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 140.

Dagegen berechnet sich für die von USCHAKOW angenommene Formel  $\text{Al}_3\text{Cl}_9 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ : Al 11,72%; Cl 46,23%.

Auf Grund unserer oben angeführten Analysenwerte glauben wir annehmen zu müssen, daß es sich auch in diesem Falle um ein Substitutions- und nicht um ein Additionsprodukt handelt.

Wenn man die Formeln der vorstehend beschriebenen Verbindungen überblickt, so bemerkt man, daß sie alle ähnlich gebaut sind und der allgemeinen Formel  $\text{AlX}_{3-n}(\text{OR})_n \cdot m\text{AlX}_3$  entsprechen. Allerdings weisen einige zwei, die meisten aber 3 Atome Aluminium pro Molekül auf. Wir glauben, daß beide Gruppen in der Weise entstehen, daß 1 Molekül  $(\text{AlCl}_3)_2$  unter HCl-Abspaltung mit der organischen Komponente reagiert. Verläuft die Reaktion unter milden Bedingungen (Kühlung, geeignete Verdünnung), so entstehen Verbindungen mit 2 Atomen Aluminium pro Molekül, also z. B.  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{AlCl}_2(\text{OR})$ , andernfalls geht die Substitution weiter, das Doppelmolekül bricht auseinander und die Bruchstücke addieren wieder 1 Molekül  $(\text{AlCl}_3)_2$ . Die entstehenden Verbindungen vermögen noch Kristallalkohol zu binden, oft in beträchtlicher Menge:



Es gelang uns in keinem Falle, alle Halogenatome durch organische Reste zu ersetzen, d. h. Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{OR})_3$  bzw.  $[\text{Al}(\text{OR})_3]_n$  zu erhalten. Durch die Einwirkung von siedendem Eisessig kann man zwar alles Halogen eliminieren, aber es kommt offenbar gleichzeitig zu einer teilweisen Abspaltung der Acetatreste, d. h. Bildung basischer Acetate. Ähnliches beobachtet man auch in anderen Fällen, z. B. bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Aluminiumchlorid. Auch hier bilden sich bei weitergehendem Ersatz des Halogens entsprechende basische Verbindungen (z. B. Nr. II und VIII). — Im übrigen hat man den Eindruck, daß ein weitgehender Ersatz der Halogenatome durch organische Reste um so eher zu erreichen ist, je ausgeprägter der saure Charakter der organischen Komponente ist.

**München,** *Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1932.



## Zur heterogenen Katalyse binärer Gasreaktionen

VON CARL KRÖGER

Mit 10 Figuren im Text

Obgleich es noch nicht möglich ist, infolge der Mannigfaltigkeit des Geschehens bei katalytischen Reaktionen, die durch eine Überlagerung einer größeren Zahl von Geschwindigkeitsprozessen bedingt ist, formelmäßige Gesetzmäßigkeiten aufzustellen, die Aussagen darüber gestatten, welche chemischen Stoffe für bestimmte Reaktionen die geeignetsten Katalysatoren sind, so soll doch im folgenden der Versuch gemacht werden, für bekannte chemisch katalysierte Reaktionen, Parallelen zwischen der Wirkung von Katalysatoren und bestimmten Eigenschaften und Stoffgrößen aufzufinden. Dazu ist man gezwungen, sich zuerst auf ein engeres Gebiet zu beschränken und durch Aufstellung vereinfachter Beziehungen ein allgemein gültiges Schema für den Ablauf katalytischer Vorgänge an heterogenen Grenzflächen bei der chemischen Katalyse zu geben, und zu prüfen, wieweit dies mit den Erfahrungstatsachen übereinstimmt und wie Abweichungen von dieser Idealisierung vernunftgemäß gedeutet werden können.

Für die Bewertung einzelner Stoffe auf ihre katalytische Wirksamkeit ist man bisher auf gewisse empirische Regeln über die spez. Wirkung von Katalysatorklassen<sup>1)</sup> angewiesen, so werden z. B. Oxydationsreaktionen von Stoffen katalysiert, die zu Valenzwechsel<sup>2)</sup> neigen, so durch die Oxyde des Eisens, Kobalts, Kupfers, Mangans, Vanadiums usw.<sup>3)</sup>, wobei aber noch nicht gesagt werden kann, ob ein Stoff A oder B eine solche Reaktion besser katalysiert oder nicht; man wird da in den meisten Fällen rein gefühlsmäßig vorgehen. Es soll nun gezeigt werden, wie man diese gefühlsmäßige Auswahl doch auf Grund bestimmter Eigenschaften der Katalysatoren und der den einzelnen Reaktionen das Gepräge gebenden Zwischenverbindungen, systematischer gestalten kann. Dadurch, daß auch Eigenschaften von

<sup>1)</sup> W. FRANKENBURGER u. F. DÜRE, Ullmann, Bd. 6, 454, Abschn.: Katalyse.

<sup>2)</sup> B. NEUMANN, Z. Elektrochem. 35 (1929), 43.

<sup>3)</sup> A. MITTASCH, Ber. 59 (1926), 13.

Zwischenverbindungen als Maß der katalytischen Wirkung von Stoffen angegeben werden, ist auch schon eine vorläufige Beschränkung der Betrachtungsweise auf solche katalytische Prozesse gegeben, die wir kurz als heterogene chemische Katalyse bezeichnen wollen, zum Gegensatz zur heterogenen physikalischen Katalyse, der Adsorptionskatalyse. Es wird damit nun keineswegs beabsichtigt, diese beiden Arten scharf zu trennen, denn bei vielen Reaktionen können sich diese beiden Arten mehr oder weniger einander überlagern. So beschränkt ja auch die, der Wirkungsweise der Katalysatoren am besten gerecht werdende neuere, modifizierte Zwischenreaktionstheorie<sup>1)</sup> die intermediär entstehenden stofflichen Zusammenlagerungen von Katalysator und Reaktionspartnern nicht auf wohldefinierte chemische Verbindungen, sondern schließt auch die Bildung von Anlagerungsgebilden ein, worunter die nicht stöchiometrische Lösung und Adsorption von Gasen an der Katalysatoroberfläche zu verstehen sind. Der Übergang der beiden Arten ist dadurch gegeben, daß bei der physikalischen Katalyse an Stelle der möglichen theoretisch zu erwartenden Zwischenverbindungen, die unter den hier vorliegenden Bedingungen total instabil sind, lockere Adsorptionskomplexe treten.

Um nun aber zuerst die nötige engere Begrenzung zu erreichen, sei im folgenden in diesem Sinne unterschieden.

Im ersteren Falle, beim Vorliegen reiner physikalischer Adsorptionskatalyse, wie sie meistens bei der katalytischen Vereinigung von Gasen an Edelmetalloberflächen statthat, ist der Sitz der katalytischen Reaktion in der adsorbierten, vielfach monomolekularen<sup>2)</sup> Schicht, und die Größe des Umsatzes ist dann bedingt durch die Größe und Geschwindigkeit der Adsorption der reagierenden Gase und der Desorption des Reaktionsproduktes an der Katalysatoroberfläche. Diese Größen sind weiterhin beeinflußt durch die zweidimensionale Beweglichkeit der Gasmolekeln in der adsorbierten Gasschicht<sup>3)</sup> und der Ausdehnung der sich bildenden Phasengrenzflächen (-Linien) zwischen den adsorbierten Reaktionspartnern<sup>4)</sup>, oder der Anzahl der aktiven Zentren.<sup>5)</sup> In diesem Falle ist also der katalytische Vorgang ein rein

<sup>1)</sup> W. FRANKENBURGER u. F. DÜRR, Ullmann, Bd. 6, 462, Abschn.: Katalyse.

<sup>2)</sup> I. LANGMUIR, Journ. Am. chem. Soc. 38 (1916), 2221; 40 (1918), 1361.

<sup>3)</sup> M. VOLMER, Z. Physik 5 (1921), 31; 7 (1923), 1; Z. phys. Chem. 115 (1925), 253.

<sup>4)</sup> G. SCHWAB u. E. PIETSCH, Z. Elektrochem. 35 (1929), 135.

<sup>5)</sup> H. S. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. A, 108 (1925), 105; Journ. of physical. Chem. 30 (1926), 145; 28 (1924), 897; H. S. TAYLOR u. G. KISTIAKOWSKI, Z. phys. Chem. 125 (1927), 341; A. BEEBE u. S. TAYLOR, Journ. Am. chem. Soc. 46 (1924), 43.



physikalischer, und unabhängig von der chemischen Natur des Katalysators.

Bei der chemischen Katalyse wird die Oberfläche des Kontakts andauernd chemisch<sup>1)</sup> verändert, d. h. es bilden sich stabile Zwischenverbindungen, durch deren Bildung und Zerfall die Katalyse bestimmt wird.

Diese Bildung kann nun einmal so vor sich gehen, daß das Kontaktmetall dabei einen Valenzwechsel erleidet (Katalyse erster Art), andererseits kann sich die Zwischenverbindung durch doppelte Umsetzung des Kontakts mit den zu aktivierenden Gaskomponenten bilden, unter Erhaltung der Valenz des Kontaktmetalls (Katalyse zweiter Art). Bei den heterogenen, chemisch-katalytischen Gasreaktionen kommt der erstere Fall nun durchaus am häufigsten vor und besitzt deshalb auch gesteigerte Bedeutung. Im folgenden sind daher die Faktoren, die diese heterogene chemische Katalyse bestimmen, eingehender besprochen, daran anschließend kurz die Katalyse zweiter Art, die bisher nur für eine Reaktion näher untersucht ist, und versucht, die Vielheit der Erscheinungen unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu ordnen.

#### **I. Faktoren, die die heterogene chemische Katalyse bestimmen**

##### **A. Katalyse erster Art, unter Valenzwechsel des Kontaktmetalls**

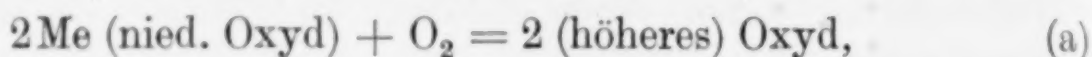
Da für die meisten heterogenen katalytischen Reaktionen die Aktivierung nur eines der Reaktionspartner erforderlich ist, so z. B. bei Oxydationen die Aktivierung des Sauerstoffs, bei der Ammoniakbildung die Aktivierung des Stickstoffs, so wird die Aktivierung um so leichter erfolgen, je schneller und besser der Katalysator den zu aktivierenden Partner aufnehmen und in die aktivierte Form überführen kann. Die Dissoziationswärme für eine Sauerstoffmolekel beträgt nun 142000 cal, für ein Stickstoffmolekel 220000 cal.<sup>2)</sup> Es ist also z. B. für die Oxydation des Wasserstoffs oder des Kohlenoxyds im Gasraum eine erhebliche Aktivierungsenergie aufzubringen, um die kinetische Energie der Sauerstoffmoleküle so zu steigern, daß ein meßbarer Umsatz eintritt. Durch die Zufuhr dieser Energie wird vor allem der Zusammenhang der Sauerstoffatome in der Sauerstoff-

<sup>1)</sup> Es wäre vielleicht angebracht, bei der heterogenen Katalyse die wirklich katalysierenden Verbindungen als „Katalysatoren“, die festen Stoffe, an denen sich der Vorgang vollzieht, als „Kontakte“ zu bezeichnen.

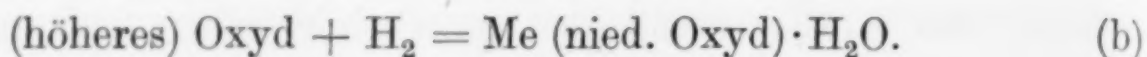
<sup>2)</sup> A. EUCKEN, Lehrbuch d. chem. Physik. Leipzig 1930, 879.

molekel stark gelockert. Diese Lockerung ist nun mit Hilfe eines Katalysators, Oxydes, viel leichter zu erreichen.

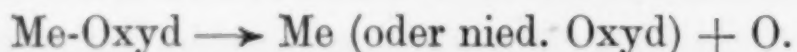
Durch Wechselwirkung der zu aktivierenden Sauerstoffmoleküle mit dem Kontakt entsteht das Oxyd nach



das dann mit der zweiten Gaskomponente, z. B. Wasserstoff, sich unter Bildung des Reaktionsprodukts, das vorerst am Kontakt gebunden bleibt, umsetzt:



Diese beiden Reaktionen erfolgen bei um so niederen Temperaturen und mit um so größerer Geschwindigkeit, je geringer die Bindungsfestigkeit der aktivierten Form des Sauerstoffs am oxydischen (metallischem) Katalysator ist. Ein Maß dieser Größe ist der Dissoziationsdruck des (höheren) Oxyds, des Katalysators



Je leichter also ein Oxyd seinen Sauerstoff abgibt, je höher sein Dissoziationsdruck bei einer bestimmten Temperatur ist, desto besser müßte es eine Oxydation fördern.

Aber dabei ist folgendes stark zu beachten: Für den katalytischen Vorgang wichtig ist die Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs an den Metalloberflächenatomen, die der an den Innenmetallatomen erheblich unterlegen ist. Die Temperaturabhängigkeit dieser Bindungsfestigkeiten wird für die einzelnen Oxyde verschieden sein, wie ja auch aus der verschiedenen Temperaturabhängigkeit ihrer Dissoziationsdrucke hervorgeht (vgl. Fig. 4). Der Dissoziationsdruck ist durch die Summe aller dieser Bindungsfestigkeiten bestimmt. Da das Verhältnis der Oberflächenmoleküle zu den Binnenmolekülen für erstere meistens sehr ungünstig ist, so wird der Dissoziationsdruck hauptsächlich durch letztere bestimmt, und ist infolgedessen, da ein univariantes Gleichgewicht vorliegt, für jede Temperatur eine konstante Größe. Erst bei sehr kleiner Teilchenunterteilung wird sich das Verhältnis merklich zugunsten der Oberflächenmoleküle verschieben und damit auch höhere Dissoziationsdrucke beobachtet werden. Daß der Dissoziationsdruck eines Stoffes mit seiner abnehmenden Teilchengröße zunimmt, ist von J. KRUSTINSON<sup>1)</sup> bei der Dissoziation des Doppelspats und des roten Quecksilberoxyds gezeigt, und zwar weist das rote HgO bei  $T = 650^\circ$  und einer

<sup>1)</sup> J. KRUSTINSON, Z. phys. Chem. 150 (1930), 310.



Teilchengröße von  $r = 0,0567$  mm, einen Druck von  $p = 508$  mm, bei  $r = 0,01$  mm einen solchen von  $p = 760$  mm auf. Es ist sicher, aber noch nicht experimentell erwiesen, daß diese Zunahme nach Unterschreitung einer gewissen Teilchengröße erheblich ansteigen wird, in der Art, daß die Funktion, die die Abhängigkeit des Dissoziationsdrucks von der Teilchengröße wiedergibt, etwa durch die Kurve der Fig. 1 dargestellt wird.

Die verschiedene katalytische Wirkung eines Stoffes (Verbindung) bei verschiedener Herstellungsart ist also mit durch die verschieden verfeinerte Unterteilung der Oberflächenteilchen und die damit verbundene Erhöhung des Dissoziationsdrucks gegeben. Dieser Abhängigkeit des Dissoziations-

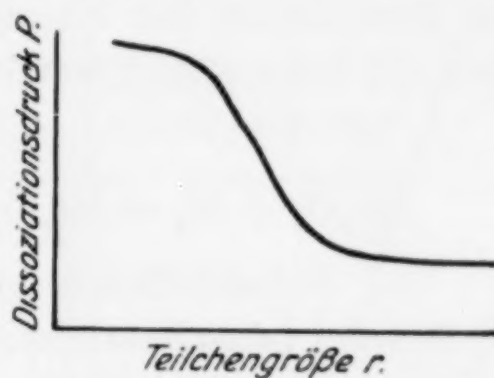
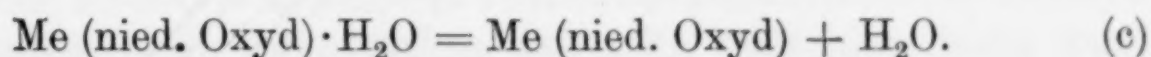


Fig. 1. Teilchengröße  $r$

drucks von der Unterteilung eines Stoffes ist bei der heterogenen chemischen Katalyse noch viel zu wenig Beachtung geschenkt worden.

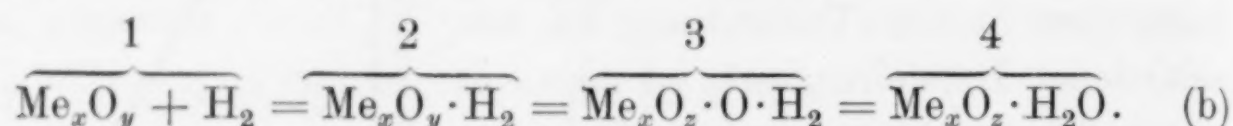
Da nun allgemein die gemessenen Dissoziationsdrucke sich auf eine normale Teilchenunterteilung beziehen, so müssen auch beim Vergleich der katalytischen Wirkung nur solche Katalysatorstoffe herangezogen werden, deren Oberflächenverteilung nicht durch besondere Herstellungsmethoden verfeinert ist, denn von einer bestimmten Teilchengröße (normalen) ab ist ja der Dissoziationsdruck ungefähr konstant.

Die Größe des Dissoziationsdrucks des Katalysators genügt jedoch nicht zur Charakterisierung seiner Eignung. Nach Gleichung (b), S. 372, bleibt das entstandene Reaktionsprodukt am Katalysator gebunden. Diese Bindung kann bei entsprechenden Drucken und Temperaturen zur Bildung einer chemischen Verbindung der Zwischenverbindung im engeren Sinn führen, andernfalls wird nur ein Adsorptionskomplex vorliegen. Das Reaktionsprodukt wird also erst frei durch Zerfall dieser Zwischenverbindung nach der Gleichung



Im Fall der Knallgaskatalyse an oxydischen Kontakten kann die Zwischenverbindung also ein Hydrat sein. Das Fortschreiten der Katalyse wird demnach bedingt sein durch den Dissoziationsdruck und die Dissoziationsgeschwindigkeit der aus dem Katalysator und dem Reaktionsprodukt sich event. bildenden Zwischen-

verbindung. Die Geschwindigkeiten der obigen drei Teilreaktionen (a)—(c) sind also für die Katalyse maßgebend. Die Geschwindigkeit des Vorgangs (b) steht insofern mit dem Dissoziierungsvermögen des Katalysators, Oxyds usw. im Zusammenhang, als beim Auftreffen eines Moleküls der zweiten Gaskomponente auf ein Molekül des Katalysators eine Polarisierung hervorgerufen wird, die als Vorstufe der Dissoziation der Katalysatormolekel anzusprechen ist. Der Vorgang (b) wäre also folgendermaßen zu unterteilen:



Das Sauerstoffatom der Oxydmolekel, das der auftreffenden  $\text{H}_2$ -Molekel benachbart ist, wird durch Auffüllung seiner Elektronenaußenschale mit dem Wasserstoffrest zu einem festeren Molekülverband zusammentreten.<sup>1)</sup>

Die Geschwindigkeit der Rückbildung des Katalysators aus Dissoziationsprodukten und den im Gasraum befindlichen Molekülen des zu aktivierenden Reaktionspartners nach dem Teilvorgang (a) ist besonders zu beachten. (Unter Katalysator ist die wirklich katalysierende Verbindung zu verstehen, bei Oxydationen: Oxyd, bei Chlorierungen: Chlorid, bei Azotierungen: Nitrid.) Ist eine solche Reversibilität nicht möglich, so wird der Katalysator aufgezehrt, da keine Neubildung erfolgen kann. Verläuft sie mit geringer Geschwindigkeit, so werden, da der langsamste Teilvorgang die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion bestimmt, Stoffe trotz hohen Dissoziierungsvermögens also auch hoher Reduktionsgeschwindigkeit, schlechter wirken, als solche kleineren Dissoziierungsvermögens, doch größerer Rückbildungsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Teilvorgänge (a) und (c) wird ferner mitbestimmt sein durch das Verhältnis der Partialdrucke der Gaskomponenten zu den Dissoziationsdrücken von Katalysator oder der Zwischenverbindung. Darüber gibt die Fig. 2 Aufschluß.

Unter den Bedingungen der Katalyse muß der Partialdruck der zu aktivierenden Gaskomponente (Sauerstoff, Stickstoff usw.) größer oder gleich sein dem Dissoziationsdruck des Katalysators, ist er kleiner, so kann keine Rückbildung des Katalysators (Oxydes, Nitrides) erfolgen, da er dann instabil ist. Umgekehrt muß für das Zwischenprodukt aus Katalysator und Reaktionsprodukt der Disso-

<sup>1)</sup> Vgl. dazu W. A. NOYES, Z. angew. Chemie. **44** (1931), 893. Oxydation und Reduktion als Elektronenvorgänge.



ziationsdruck größer sein als der Partialdruck des Reaktionsprodukts im Ausgangsgas, daraus folgt, daß, je höher dieser Dissoziationsdruck ist, desto höher auch die Konzentration des Reaktionsprodukts im Endgas werden wird.

Ist der Partialdruck des zu aktivierenden Gasparters (z. B.  $O_2$ ) im Eingangsgas erheblich kleiner als der Dissoziationsdruck des höheren Oxydes, so wird an Stelle der Bildung dieses instabilen Oxydes Bindung des zu aktivierenden Sauerstoffs durch Adsorption eintreten, die ebenfalls mit Elektronenübertritten verbunden sein kann.<sup>1)</sup> Der Übergang zwischen diesen beiden Arten, der Aktivierung der einen Gaskomponente durch Adsorption und durch Bildung einer chemischen Verbindung ist dann gegeben, wenn die Gaskomponente mit dem Kontakt feste Lösungen und Mischkristalle bilden kann. Während bei der Adsorption nur die oberste Atom- (-Molekül) Schicht des Kontakts sich mit der Gaskomponente in monomolekularer Schicht zusammenlagert, so tritt bei der festen Lösung ein Eindringen der Gasmoleküle in das Kristallgitter des Kontakts ein, das, wenn die Atome der Gaskomponente gittergebundene Plätze einnehmen, in eine Mischkristallbildung übergehen kann. Im letzteren Falle findet eine chemische Veränderung des Kontakts statt, die sich über eine mehr oder minder große Netzebenenzahl erstrecken kann. Entsteht dabei ein neues Kristallgitter, so ergibt sich die Bildung der Katalysatorverbindung höherer Valenzstufe, z. B. des höheren Oxyds.

In gleicher Weise kann das Reaktionsprodukt in monomolekularer Schicht adsorbiert oder chemisch gebunden sein. Die Bildung der Zwischenverbindungen ist an der chemischen Veränderung des Katalysators in gewissen Temperaturgrenzen, in denen eine vollständige Katalyse noch nicht erreicht wird, kenntlich.

Hieraus ist zu verstehen, daß eine heterogene chemische Katalyse über Zwischenverbindungen bei Änderung der Bedingungen der Katalyse (Temperatur, Druck usw.) kontinuierlich in die physikalische Adsorptionskatalyse übergehen kann. Maßgebend hierfür ist die Beständigkeit (Stabilität) der Katalysatoren und der Zwischenverbindungen.

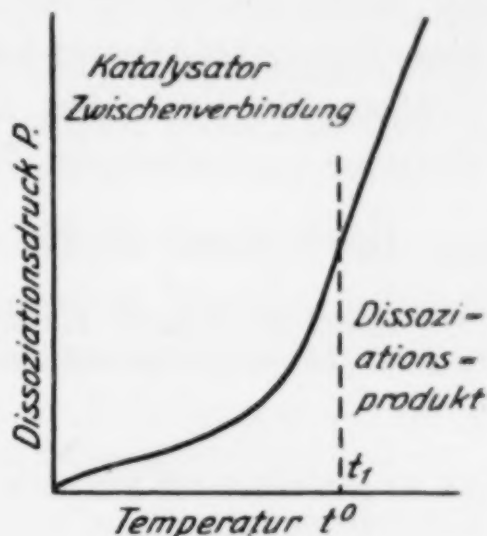


Fig. 2

<sup>1)</sup> R. SUHRMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 203 (1931), 235.

Durch diese Aufteilung des Vorgangs bei der heterogenen chemischen Katalyse erster Art, sind nun meßbare Größen gewonnen, die für den Ablauf des katalytischen Geschehens maßgebend sind. Durch Kenntnis ihrer absoluten Werte wird man also imstande sein, etwas über die katalytische Wirkung chemischer Kontaktstoffe auszusagen. Diese Entwicklung ist eine ähnliche, wie bei der physikalischen Adsorptionskatalyse für den Fall, daß ein Gas stark adsorbiert wird. Um diese Parallelität besser hervorzuheben, sind im folgenden die einzelnen Größen, die die beiden Arten der heterogenen Katalyse bestimmen, einander gegenübergestellt.

Bestimmend ist für die

Heterogene phys. Katalyse (Adsorptionskatalyse)	Heterogene chem. Katalyse erster Art
binärer Reaktionen	
a) Adsorptionsgeschwindigkeit der zu aktivierenden Molekeln der Gaskomponenten (bestimmt durch die im Gleichgewicht adsorbierte Menge zum Partialdruck des zu adsorbierenden Gases im Eingangsgasgemisch).	a) Rückbildungsgeschwindigkeit des Katalysators aus Dissoziationsprodukt und den Molekülen der zu aktivierenden Gaskomponente (bestimmt durch die Größe des Dissoziationsdrucks des Katalysators im Verhältnis zum Partialdruck des zu aktivierenden Gases im Eingangsgasgemisch).
b) Reaktionsablauf zwischen der aktivierten und der zweiten Gaskomponente.	b) Reaktionsverlauf zwischen dem Katalysator und den Molekülen der zweiten Gaskomponente.
c) Desorptionsgeschwindigkeit des Reaktionsprodukts des Vorgangs (b) von der Kontaktoberfläche.	c) Dissoziationsgeschwindigkeit der etwa entstandenen Zwischenverbindung (mitunter nur Anlagerungsverbindung im engeren Sinne) aus Katalysatordissoziationsprodukt und Reaktionsprodukt von dem Vorgang (b). (Bestimmt durch die Größe ihres Dissoziationsdrucks.)

Für den energetischen Verlauf einer chemischen Reaktion sind zwei Faktoren zu beachten, die Gleichgewichtslage der Reaktion, und die Kinetik der Reaktion, die Geschwindigkeitsverhältnisse. Die Gleichgewichtslage wird durch das NERNST'sche Theorem beherrscht, und man kann im allgemeinen sagen, daß diejenige Reaktion die meiste Aussicht auf Erfolg hat, die den kleinsten  $K_p$ -Wert besitzt (unter vergleichbaren Bedingungen), der also bei gleicher Moländerung die größere Wärmetönung zukommt.

Die Kinetik einer Reaktion wird um so mehr bei solchen Prozessen von Einfluß sein, bei denen das Gleichgewicht fast ganz auf seiten der Reaktionsprodukte liegt. Eine Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit aus thermischen Größen ist rechnerisch bisher noch nicht möglich,



jedoch besitzen nach J. THOMPSON<sup>1)</sup> Reaktionen, die mit kleinen Wärmetönungen verlaufen, im allgemeinen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Hiernach würden sich also Verbindungen um so schneller bilden, je instabiler sie unter vergleichbaren Bedingungen sind.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Grenzflächenreaktion würde also auch um so größer sein, je kleiner die dabei auftretende Energieabnahme des Gesamtsystems ist. Ferner wird für den Gesamtverlauf der Reaktion die Geschwindigkeit des langsamsten Teilprozesses maßgebend sein, d. h. die Geschwindigkeit derjenigen Zwischenreaktion, die die größte Wärmeentwicklung besitzt.

Unter der Aktivierungswärme einer Reaktion versteht man diejenige Wärmemenge, die man einem chemischen System zuführen muß, um den Ablauf der Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit zu erreichen. Nach ARRHENIUS ist nun diese Aktivierungswärme  $q'$  durch folgende Beziehung mit der Geschwindigkeitskonstanten  $K$ , der zu aktivierenden Reaktion und der absoluten Temperatur verknüpft:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-q'}{RT^2}, \quad \ln K = \frac{-q'}{RT} + C,$$

wo  $q'$  die scheinbare Aktivierungswärme ist, d. h. bei der Adsorptionskatalyse die Adsorptions- und Desorptionswärme der Reaktionsteilnehmer einschließt.

Für die Energieänderung in einem chemischen System mit Katalysator bei der Adsorptionskatalyse hat EUCKEN<sup>2)</sup> auf Grund der Ausführungen von POLANYI<sup>3)</sup> folgende Darstellung gegeben (Fig. 3) In

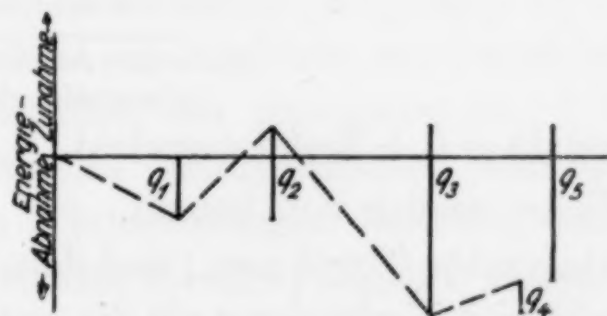


Fig. 3

der darunter befindlichen Tabelle sind die oben für die heterogene chemische Katalyse abgeleiteten Größen mit den Energiegrößen der Adsorptionskatalyse in Beziehung gebracht.

<sup>1)</sup> W. NERNST, Lehrbuch der phys. Chemie, 15. Aufl., S. 766.

<sup>2)</sup> A. EUCKEN, Lehrbuch d. chem. Physik. Leipzig 1930, 627.

<sup>3)</sup> M. POLANYI, Z. Elektrochem. 27 (1921), 142.

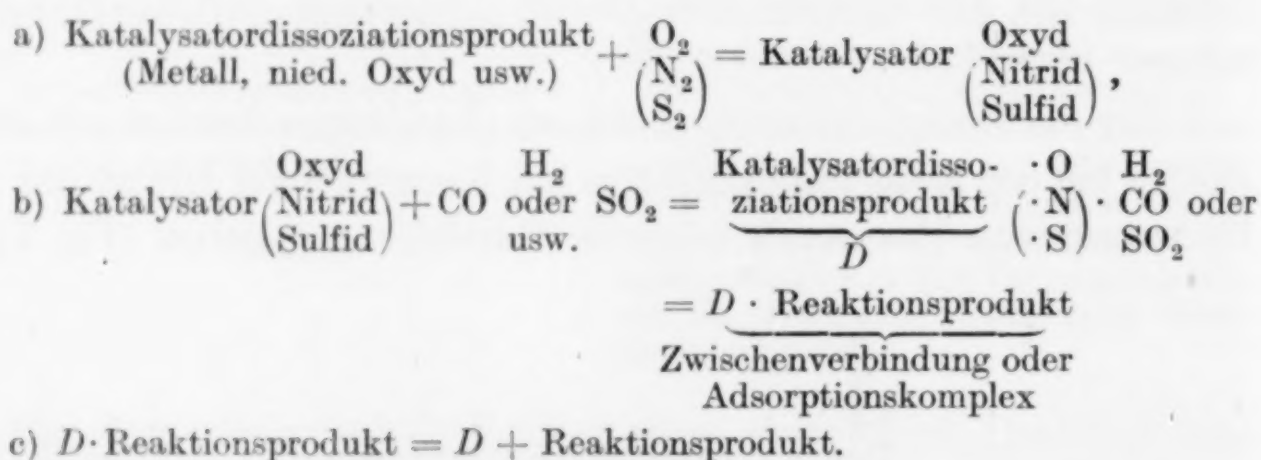
## Bedeutung der Größen bei der:

Chemischen Katalyse, z. B. die SO <sub>2</sub> -Oxydation	Physikalischen Katalyse (Adsorptionskatalyse)
$q_1$ = Bildungswärme d. höheren Oxyds aus niederem Oxyd + O <sub>2</sub> = Molekulardissoziationswärme des höheren Oxyds.	$q_1$ = Adsorptionswärme.
$q_2$ = Aktivierungswärme für die Dissoziation des höheren Oxyds [vgl. Vorgang (b <sub>3</sub> ), S. 374].	$q_2$ = Wahre Aktivierungswärme.
$q_3$ = Wärmetönung von SO <sub>2</sub> mit O-Atom am Katalysator (Oxyd) [vgl. Vorgang (b <sub>4</sub> ), S. 374].	$q_3$ = Reaktionswärme in der adsorbierten Schicht.
$q_4$ = Dissoziationswärme des Sulfats in niederes Oxyd + SO <sub>3</sub> .	$q_4$ = Desorptionswärme.

Überlagern sich beide Katalysen, so werden sich  $q_1$  und  $q_4$  aus den beiden entsprechenden Wärmen zusammensetzen.

Die Geschwindigkeit bei der chemischen Katalyse erster Art wird also um so größer sein, je kleiner  $q_4$  und (bis zu einer gewissen Grenze)  $q_1$  sind.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß sich für die heterogene chemische Katalyse erster Art folgendes Schema der Reaktionsfolgen gibt:



Dann beginnt die Folge wieder von neuem.

Ist zwischen Katalysator (Oxyd usw.) und dem Reaktionsprodukt die Bildung einer stabileren Verbindung als die aus Katalysatordissoziationsprodukt und Reaktionsprodukt möglich, so wird die Zersetzung dieser Verbindung den Vorgang (c) der Katalyse bestimmen. Das durch Katalyse gebildete Reaktionsprodukt tritt an anderen Stellen mit dem noch vorhandenen oder frisch zurückgebildeten Katalysator in Reaktion und wird so lange festgehalten, bis mit steigender Temperatur eine erneute Dissoziation eintritt. Der Vorgang (c) durchläuft dann also folgende Stufen, die nicht an ein und demselben Teilchen des Katalysators lokalisiert zu sein brauchen:



- c) 1.  $Z_1$  (Zwischenprodukt I) =  $D$  (Katalysatordissoziationsprodukt) + Reaktionsprodukt.  
 2. Reaktionsprodukt + Katalysator =  $Z_2$  (Verbdg. der höheren Valenzstufe).  
 3.  $Z_2$  = Katalysator (Oxyd usw.) + Reaktionsprodukt.

Bei den meisten Katalysen tritt der Vorgang (c) gegenüber den beiden anderen Teilvorgängen zurück, weil das Zwischenprodukt unter den Bedingungen der Katalyse instabil ist, und nur eine physikalische Adsorption in Frage kommt. Dies ist der Fall bei der Wasserstoff-, Kohlenoxydverbrennung, der Schwefelwasserstoff- und der Ammoniakbildung. Dagegen gewinnt dieser Vorgang bei der  $\text{SO}_2$ -Oxydation besondere Bedeutung.

Die Bedingungen für den besten Kontakt für eine heterogene chemische Katalyse erster Art sind also:

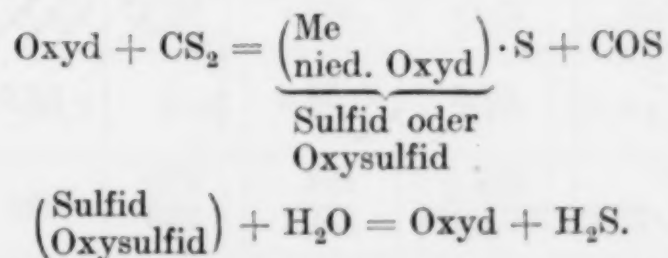
1. Hoher Dissoziationsdruck des Katalysators. 2. Große Rückbildungsgeschwindigkeit und 3. hoher Dissoziationsdruck der möglichen Zwischenverbindungen.

### B. Katalyse zweiter Art, ohne Valenzwechsel des Kontaktmetalls

Eine heterogene chemisch katalysierte Gasreaktion dieser Art ist bisher nur in einem einzigen Fall näher untersucht worden, bei der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf. Auf die sich hier ergebenden Beziehungen ist bei der Besprechung dieser Reaktion näher eingegangen.

Auf Grund der Ergebnisse über die Faktoren, die die chemische Katalyse erster Art beherrschen, ist jedoch zu erwarten, daß auch hier derjenige Kontakt die Reaktion am besten beschleunigt, an dem der Gesamtenergieverlust am geringsten ist, d. h. die Umsetzungsreaktionen mit den zu katalysierenden Gaskomponenten die geringsten absoluten Wärmetönungen besitzen, denn diese Reaktionen werden mit der größten Geschwindigkeit verlaufen.

So ist z. B. die Katalyse der Reaktion  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$  an oxydischen Kontakten eine abwechselnde Folge der Reaktionen:

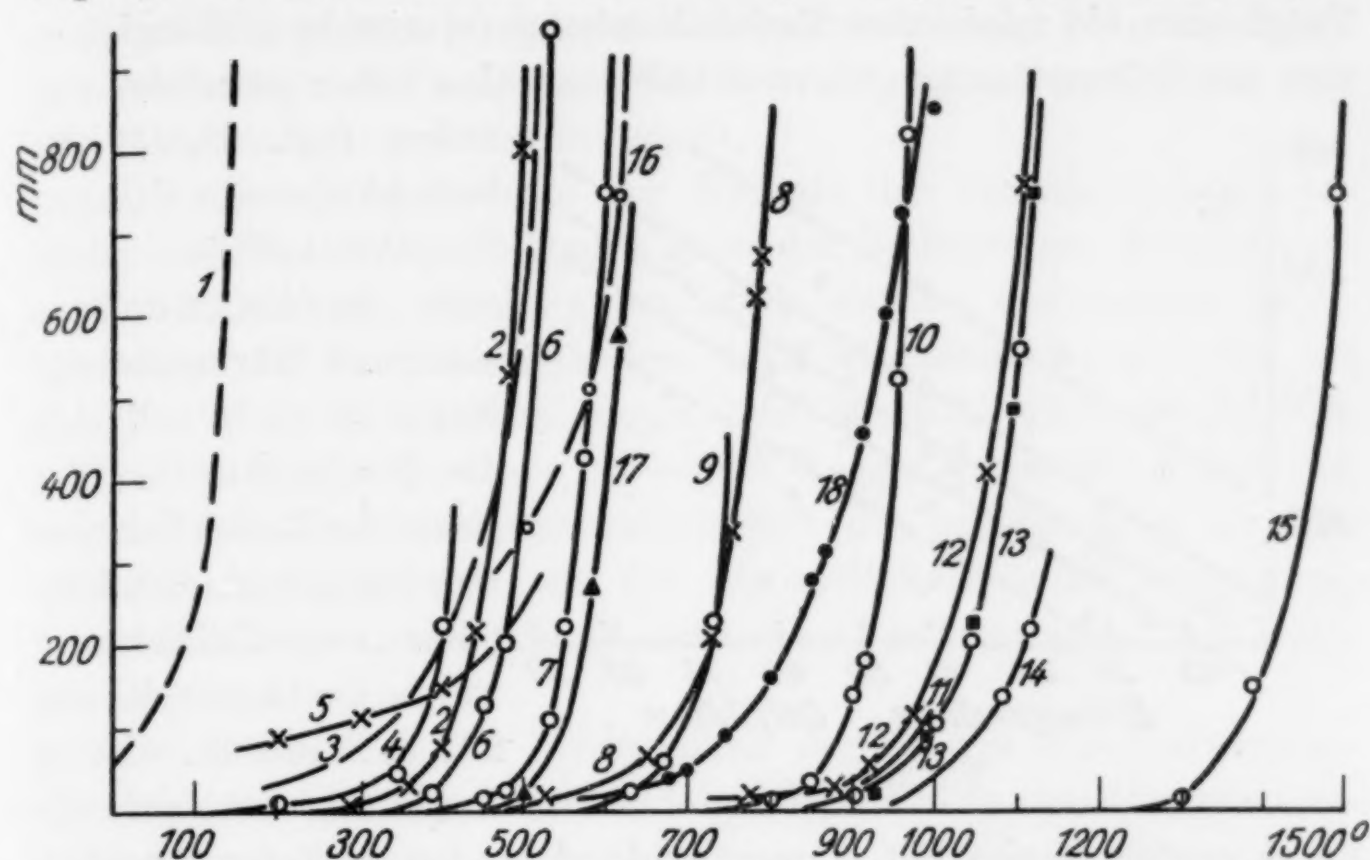


Der eigentliche Katalysator ist also das Gemisch Oxyd-Sulfid.





oxyd, so weit sie aus den Angaben des Gmelin oder des Abegg bekannt sind. Die Oxyde sind in der Reihenfolge fallenden Dissoziationsdrucks bei ein und derselben Temperatur angeordnet (vgl. Fig. 4). Da diese Drucke nur von einigen Oxyden gemessen sind, so



1.  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ ; 2.  $\text{HgO}/\text{Hg}$ ; 3.  $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot m\text{O}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 4.  $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ ; 5.  $\text{CaO}_2/\text{CaO}$ ; 6.  $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; 7.  $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{PbO}$ ; 8.  $\text{BaO}_2/\text{BaO}$ ; 9.  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}/\text{Sb}_2\text{O}_4$ ; 10.  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ ; 11.  $\text{RuO}/\text{Ru}$ ; 12.  $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Rh}$ ; 13.  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  u.  $\text{RhO}/\text{Rh}_2\text{O}$ ; 14.  $\text{Sb}_2\text{O}_4/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; 15.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 16.  $\text{UO}_{2.9}/\text{U}_3\text{O}_8$  17.  $\text{UO}_{2.8}/\text{U}_3\text{O}_8$  18.  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$

Fig. 4

Tabelle 1

[illegible]

sind in der Tabelle auch noch die calorimetrischen Dissoziationswärmen/Atom Sauerstoff angegeben. Die Tabelle zeigt, daß im allgemeinen die geforderte Parallelität zwischen Dissoziationsdruck, Dissoziationswärme und minimaler Reduktionstemperatur besteht. Trägt man die minimalen Reduktionstemperaturen in Abhängigkeit von der Wärmetönung auf, so erhält man eine Schar paralleler Geraden (vgl. Fig. 5).

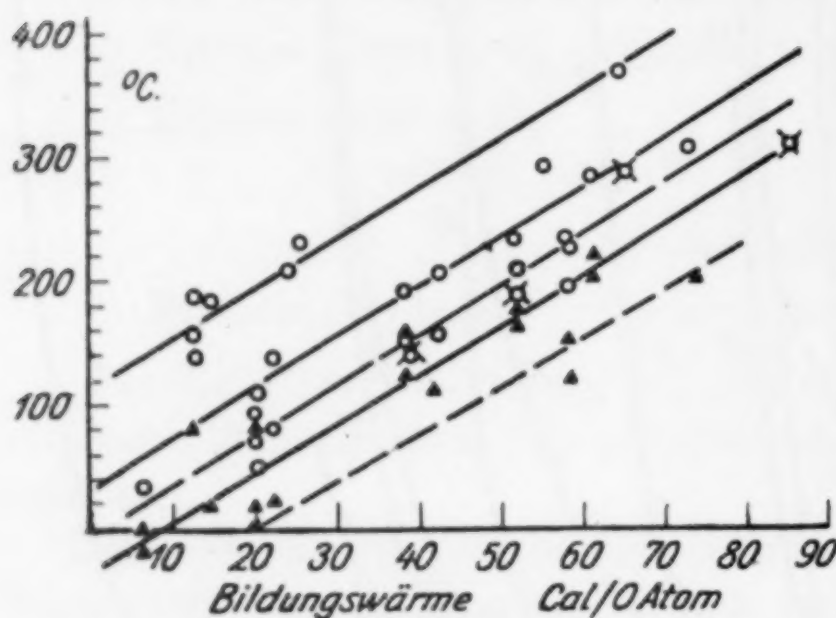


Fig. 5

Es besteht also eine lineare Proportionalität zwischen Reduktionstemperatur und Wärmetönung. Nach JOHN<sup>1)</sup> soll sich die Temperatur des Beginns der Reduktion von Oxyden um ein Grad erhöhen, wenn die Bildungswärme des Oxyds sich um 281 cal erhöht. Diese Beziehung ist auf die angekreuzten Kreise Fig. 5 gegründet. Aus den weiteren Angaben ist aber zu ersehen, daß etwa einer Erhöhung der Reduktionstemperatur um 1° eine solche der Bildungswärme um 220—240 cal entspricht. Daß die Punkte so streuen, dürfte mit auf die verschiedene Korngröße der von den einzelnen Beobachtern verwandten Präparate zurückzuführen sein.

Die Reduktion der Oxyde durch CO (schwarze Dreiecke Fig. 5) erfolgt gemäß der größeren Wärmetönung der CO<sub>2</sub>-Bildung mit 68 Cal gegenüber der H<sub>2</sub>O-Bildung mit 58 Cal, bei niederen Temperaturen als durch Wasserstoff.

Die in der Literatur angegebenen Reduktionstemperaturen des PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch H<sub>2</sub>, sowie die des PbO<sub>2</sub> und roten HgO durch CO scheinen etwas zu hoch zu sein.

Die Zunahme des Dissoziationsdrucks mit der Temperatur wird für die einzelnen Oxyde nicht dieselbe sein, so daß die Reihenfolge der Wärmetönungen (20°) nicht bei allen Temperaturen die Reihenfolge der Dissoziationsdrucke wiedergibt.<sup>2)</sup> Dementsprechend wird auch die Reduktion der Oxyde durch H<sub>2</sub> oder CO mit steigenden Tempe-

<sup>1)</sup> JOHN, Journ. of physical. Chem. **33** (1929), 1438.

<sup>2)</sup> Vgl. K. JELLINEK u. J. ZALEWSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1924), 1.



raturen variieren. Das kann z. B. zur Folge haben, daß eine Umkehr in der Reduzierbarkeit mit der Temperatur eintritt, das ein früheres Ansprechen eines weniger wirksamen Katalysators gegenüber einem bei höherer Temperatur wirksameren erklärt.

Der Teilvorgang (c) bei der Knallgasvereinigung über Oxydkatalysatoren ist durch die Dissoziation des entsprechenden Hydrats bzw. des Adsorptionskomplexes bestimmt.

Die Dissoziationsdrucke der Hydrate der verschiedenen Oxydstufen des Ni, Co, Mn, Fe-Oxyds unter den Bedingungen der Katalyse sind nicht bekannt. Es ist anzunehmen, daß bei den meisten Oxydkontakten die Geschwindigkeiten der Teilprozesse (a) und (b), die Reoxydations- und Reduktionsgeschwindigkeiten allein maßgebend sind. Da  $\text{MnO}_2$  zwischen 100—200° Wasser erheblich zurückhält, so wird die Zersetzungsgeschwindigkeit des entstehenden Hydrats erheblich geringer sein als die Reoxydations- und Reduktionsgeschwindigkeiten und damit auch die Geschwindigkeit der Katalyse bestimmen.

Die Reihenfolge der Wirksamkeit der für die Knallgasverbrennung untersuchten Oxyde ist die folgende, die auch den Dissoziationsdrucken und Wärmen entspricht.

$\text{MnO}_2 + \text{CuO}^1$ ),  $\text{CuO}^2$ ),  $(\text{MnO}_2)^3$ ),  $\text{NiO}^2$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>4</sup>) Wenn NiO größere Mengen von  $\text{NiO}_2$  enthält, kann seine Wirksamkeit besser als die des CuO sein.  $\text{Ag}_2\text{O}$  ist unter den Bedingungen der Knallgaskatalyse an Ag nicht beständig (vgl. die Dissoziationsdrucke Fig. 4), so daß das Oxyd nach und nach aufgebraucht wird und an seine Stelle dafür Lösung des Sauerstoffs im Silber eintritt. Die Wirkung weiterer Oxyde, wie  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  usw. bei der Knallgaskatalyse ist nur qualitativ geprüft.<sup>5</sup>)

Die Bedeutung des Valenzwechsels für die CO-Verbrennung ist durch eine Reihe von vor allem amerikanischen Arbeiten klargestellt.<sup>6</sup>) Eine Carbonatbildung haben FRAZER und GREIDER<sup>6</sup>) diskutiert.

<sup>1</sup>) B. LAMP, G. EDGAR u. C. SCALIONE, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922), 740.

<sup>2</sup>) C. KRÖGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **194** (1930), 84.

<sup>3</sup>) Nach W. A. WHITESELL u. I. C. W. FRAZER, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 2647, oxydiert  $\text{MnO}$  1 %  $\text{H}_2$  in Luft erst bei 200° zu 50%.

<sup>4</sup>)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wirkt schlechter als NiO, vgl. W. A. BONE u. WHEELER, Philos. Transact. Roy. Soc. London **206** (1906), 1.

<sup>5</sup>) W. A. WHITESELL u. W. C. FRAZER, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 2841.

<sup>6</sup>) Vgl. die Literaturangaben bei B. NEUMANN, C. KRÖGER u. R. IWANOWSKI, Z. Elektrochem. **37** (1931), 121; I. C. W. FRAZER u. C. E. GREIDER, Journ. of physical. Chem. **29** (1925), 1095.

Dieses Carbonat ist jedoch nur bei der alleinigen Einwirkung von CO auf  $\text{MnO}_2$  gefunden. An anderen Oxydkontakten ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}_2$ ) (nicht bei  $\text{Ag}_2$ ), ferner bei den Mischkontakten  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$ ,  $\text{CoO}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$  wird nach H. A. PIETERS<sup>1)</sup> wohl bei niederen Temperaturen etwas Kohlendioxyd vom Kontakt zurückgehalten, das jedoch bei erhöhter Temperatur frei wird.

Die Beständigkeit der Komplexe: Niederes Oxyd  $\cdot \text{CO}_2$  bzw. des Carbonats der niederen Oxydstufe ist unter den Bedingungen der Katalyse gering. Die Katalyse wird also in diesen Fällen durch die Teilvorgänge (a) und (b) bestimmt. Hinzuweisen ist, daß das Mn-2-Carbonat unter den Bedingungen der  $\text{CO} + \text{O}_2$ -Katalyse am  $\text{MnO}_2$ -Kontakt beständig ist. Der Dissoziationsdruck des hydratischen  $\text{MnCO}_3$  bei  $250^\circ$  nur 9 mm, bei  $300^\circ$  29 mm beträgt (die Drucke des wasserfreien Carbonats sind noch etwas geringer).<sup>2)</sup> Da es trotzdem nicht gefunden wurde, kann der Valenzwechsel nur zwischen den höheren Oxydstufen des Mn erfolgen.

Der Teilvorgang (c) wird die Geschwindigkeit der CO-Verbrennung erst an solchen Oxydkontakten maßgebend beeinflussen, bei denen die Dissoziationswärme der entstehenden Carbonate (Desorptionswärme des  $\text{CO}_2$ ) erhebliche Werte annimmt.

Die Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit von (Handels-) Oxydpräparaten bei der CO-Oxydation ist:

( $\text{Ag}_2\text{O}$ ),  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_x\text{O}_y$ ,  $\text{CuO}$ , also proportional den Dissoziationsdrucken und Bildungswärmen.<sup>3)</sup>

F. BENTON<sup>4)</sup> gibt folgende Reihenfolge an:  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Diese Reihenfolge soll auch die der primären Adsorption sein, d. h. die der chemischen Adsorption des  $\text{O}_2$  durch das niedere Oxyd. Demnach müßte diese für  $\text{CuO}$  größer sein, als für  $\text{MnO}_2$ . Dies dürfte wohl nicht zutreffen, sondern wird dadurch zu erklären sein, daß er ein sehr fein verteiltes  $\text{CuO}$ , und ein weniger fein verteiltes, oder hydratisches  $\text{MnO}_2$  benutzte. FRAZER<sup>5)</sup> hat  $\text{MnO}_2$ -Proben hergestellt, die bei  $20^\circ$  Kohlenoxyd und Sauerstoff zu 100 % umsetzen, so daß  $\text{MnO}_2$  bestimmt wirksamer ist als  $\text{CuO}$ .

<sup>1)</sup> H. A. PIETERS, Chem. Weekbl. 28 (1931), 250; Z. analyt. Chem. 85 (1931), 113; Chem. Zbl. 1931, II, 2759.

<sup>2)</sup> M. WATANABE, Chem. Zbl. 1931 I, 3432.

<sup>3)</sup> B. NEUMANN, C. KRÖGER u. R. IWANOWSKI l. c.

<sup>4)</sup> F. BENTON, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 900.

<sup>5)</sup> I. C. W. FRAZER, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 2841; Journ. of physical. Chem. 35 (1931), 405.

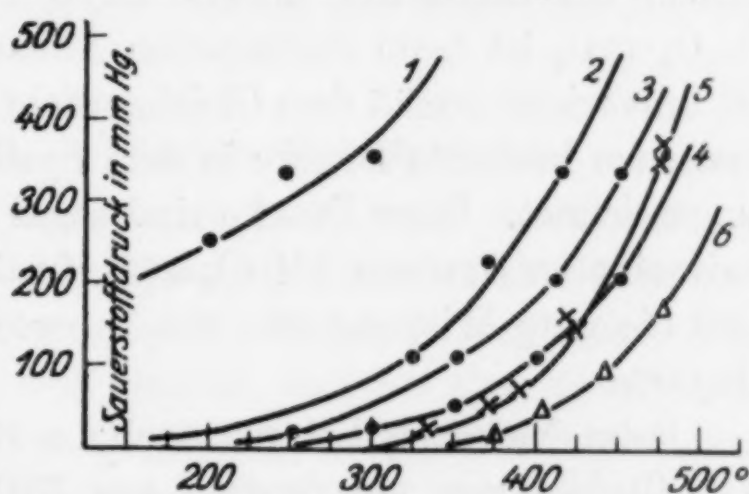


Nickeloxyd kann mitunter besser wirken als Kupferoxyd (vgl. W. A. BONE und C. W. ANDREW).<sup>1)</sup> Dies ist bedingt durch einen größeren Gehalt an  $\text{NiO}_2$ .

Die Oxyde des Kobalt, Mangan, Nickel (Kupfer), vermögen unter den Bedingungen der CO-Katalyse, Wasser zu binden. Bei Gegenwart von Wasserdampf bei der Katalyse, wird dieser durch die Oxyde bevorzugt, adsorbiert werden, so daß die Rückbildung des höheren Oxyds aus dem niederen erschwert wird, und damit auch die Geschwindigkeit der Katalyse herabgesetzt wird (vgl. T. H. ROGERS, C. S. PIGGOT, W. H. BAHLKE und I. M. JENNINGS).<sup>2)</sup>

Wie zu erwarten (vgl. S. 382) findet die katalytische Verbrennung von  $\text{H}_2$  durch  $\text{O}_2$  über oxydischen Kontakten schlechter statt, als die des CO. Dies ist von W. A. WHITESELL und C. W. FRAZER<sup>3)</sup> für  $\text{MnO}_2$ -Kontakte gezeigt, von A. B. LAMB, G. EDGAR und A. C. SCALIONE<sup>4)</sup> für Hopcalitkontakte.

Beeinflussung des Teilvorgangs a) durch Mischkristallbildung. Wie schon angegeben, braucht die Rückbildung des oxydischen Katalysators, die Bildung der höheren Valenzstufe, nicht zur Bildung von ausgezeichneten Verbindungen zu führen, sondern es kann Mischkristallbildung und feste Lösung des Sauerstoffes in dem Kontakt eintreten.<sup>5)</sup> Dieser Vorgang wird bei  $\text{MnO}_2$  den Co- und Ni(Fe-)Oxyden sicher mit von maßgebendem Einfluß bei der Kohlenoxyd- und der Wasserstoffoxydation sein. In diesem Fall ist also der Dissoziationsdruck des Katalysators außer von der Teilchengröße auch noch



5. Werte nach C. DRUCKER und R. HÜTTNER  
6. Werte nach ASKENASY } für  $\text{MnO}_2$

Fig. 6

<sup>1)</sup> W. A. BONE u. C. W. ANDREW, Proc. Roy. Soc. London A 110 (1926), 16.

<sup>2)</sup> T. H. ROGERS, C. S. PIGOTT, W. H. BAHLKE u. I. M. JENNINGS, Journ. Am. chem. Soc. 43 (1921), 1973.

<sup>3)</sup> W. A. WHITESELL u. C. W. FRAZER, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 2841.

<sup>4)</sup> A. B. LAMB, G. EDGAR u. A. C. SCALIONE, Journ. Am. chem. Soc. 44 (1922), 738.

<sup>5)</sup> Die Metalle U, Ce, La und Mn, die bei der katalytischen  $\text{NH}_3$ -Bildung wirksame Kontakte sind, bilden ebenfalls mit Stickstoff feste Lösungen oder Mischkristalle.

vom Sauerstoffgehalt abhängig (divariante Systeme). ENGLISH<sup>1)</sup> hat dies an  $\text{MnO}_2$ -Proben nachgewiesen, wie schon vorher REINDERS und HAMBURGER<sup>2)</sup> für Bleisuperoxyd, SOSMANN und HOSTETTER<sup>3)</sup> es für die Eisenoxyde getan haben. Auf die Bedeutung dieser Mischkristallbildung für die  $\text{CO-O}_2$ -Katalyse ist auch in einer neueren Arbeit von I. C. W. FRAZER<sup>4)</sup> hingewiesen. Da mit dieser Mischkristallbildung eine Erhöhung des Dissoziationsdrucks verbunden ist, so ist die verschieden gute Wirkung von  $\text{MnO}_2$ -Proben (gleicher Oberflächengröße) verständlich. Fig. 6 gibt die Dissoziationsdrucke verschiedener  $\text{MnO}_2$ -Proben wieder. Die Proben 1, 2, 3 usw. haben nach FRAZER abnehmenden  $\text{O}_2$ -Gehalt.

Über die Lösung von  $\text{O}_2$  in Co-Oxyden geben LE BLANC und MÖBIUS<sup>5)</sup> an:  $\text{CoO}$  kann mehr oder weniger  $\text{O}_2$  unter Mischkristallbildung aufnehmen bis zum Verhältnis  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Bei Temperaturen über  $100^\circ$  tritt die Umwandlung des Mischkristalls in die Verbindung  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ein. Diese kann Sauerstoff in solchen Mengen aufnehmen, daß das analytische Verhältnis von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  überschritten wird, ohne daß jedoch ein definiertes höhers Oxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entsteht. Das System  $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot m\text{O}_2$  ist beim thermischen Abbau bis  $\text{Co}_3\text{O}_4$  divariant.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist univariant gemäß dem Gleichgewicht  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{Co} + \text{O}$ . Die gemessenen höchsten Drucke in dem System  $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot m\text{O}_2$  sind in Fig. 4 eingezeichnet. Diese Drucke sind sogar noch etwas höher als die des univarianten Systems  $2\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}$ . Hieraus erklärt sich also die gute Wirkung des von BENTON als  $\text{Co}_2\text{O}_3$  bezeichneten Co-Oxyds.

Beim Nickeloxyd liegen nach LE BLANC und SACHSE<sup>6)</sup> ähnliche Verhältnisse vor, ein System aus  $\text{NiO}$  und  $\text{O}_2$ , röntgenographisch zeigen alle Oxyde nur die Linien des  $\text{NiO}$ . Ähnliche Verhältnisse zeigt das System  $\text{UO}_2\text{-O}_2$ , hier nehmen HÜTTIG und v. SCHRÖDER<sup>7)</sup> sowie M. GOLDSCHMIDT<sup>8)</sup> eine isomorphe Mischkristallreihe<sup>9)</sup> von niederem mit höherem Oxyd an ( $\text{NiO-NiO}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{-UO}_3$ ).

<sup>1)</sup> ENGLISH, Diss. John Hopkins Univ. 1922.

<sup>2)</sup> W. REINDERS u. L. HAMBURGER, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 71.

<sup>3)</sup> B. SOSMANN u. C. HOSTETTER, Journ. Am. chem. Soc. 38 (1916), 807, 1182.

<sup>4)</sup> I. C. W. FRAZER, Journ. of physical. Chem. 35 (1931), 405.

<sup>5)</sup> LE BLANC u. E. MÖBIUS, Z. phys. Chem. 142 (1929), 151.

<sup>6)</sup> LE BLANC u. SACHSE, Z. Elektrochem. 32 (1926), 204.

<sup>7)</sup> F. HÜTTIG u. E. v. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 243.

<sup>8)</sup> M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN, Vid. Selskp. Skr. I, Math. nat. Klasse 1923, Nr. 2.

<sup>9)</sup> Vgl. W. BILTZ u. H. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 257.



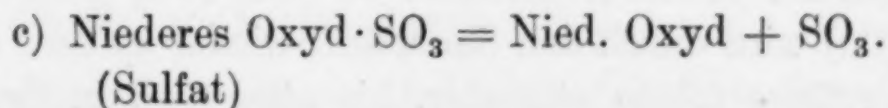
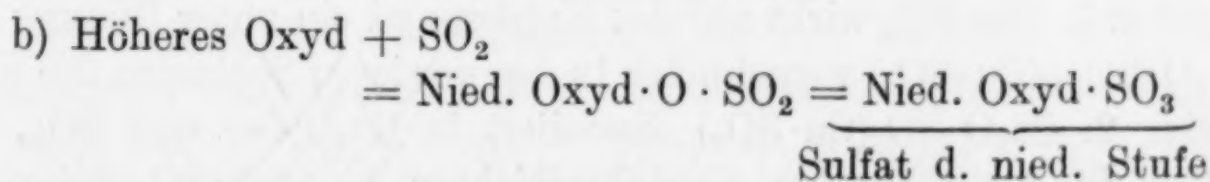
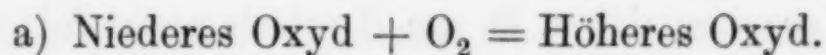
Ist die Geschwindigkeit der Reoxydation nach dem Teilvorgang a) größer als die der Reduktion nach b), so wird eine merkliche Reduktion des Katalysators nicht nachzuweisen sein, vor allem dann nicht, wenn eine Mischkristallbildung (Lösung von Sauerstoff im Oxyd) vorliegt. So erklärt sich auch der Befund von W. A. BONE und G. W. ANDREW<sup>1)</sup>, daß die Kohlenoxydverbrennung bei niederen Temperaturen am NiO-Kontakt (150°) und am CuO-Kontakt (170°) ohne merkliche Reduktion vonstatten geht. Ebenfalls die Angabe von F. S. WILKINS und St. A. BASTOW<sup>2)</sup> nach der die Knallgaskatalyse am Kupferoxydkontakt bei tiefen Temperaturen (142°) sowohl durch abwechselnde Reduktion und Reoxydation, als auch durch Adsorptionskatalyse erfolgt, bei höheren Temperaturen (250°) nur noch die Zwischenreaktionskatalyse maßgebend ist.

Da die Sauerstoffabgabe und -aufnahme der Mischkristalle leichter und kontinuierlich erfolgt, so wird eine merkliche Reduktion bei niederen Temperaturen auch nicht nachzuweisen sein.

Der bessere Umsatz bei höherem Sauerstoffpartialdruck im Gasgemisch erklärt sich auch mit aus der Bildung von Mischkristallen mit höherem Sauerstoffgehalt.

## 2) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ , der Kontaktschwefelsäureprozeß

Die Bedeutung der Dissoziation der Sulfate und des damit verbundenen Valenzwechsels des Katalysatormetalls hat B. NEUMANN<sup>3)</sup> in seinen Untersuchungen über die  $\text{SO}_3$ -Katalyse eingehend klargelegt. Er kommt dabei zu dem Schluß, daß bei der Katalyse an Oxyden das Sulfat der niederen Oxydstufe die Zwischenverbindung ist, deren Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit den katalytischen Vorgang bestimmt; so für die Eisenoxydkatalyse das Ferrosulfat, für die Vanadinoxydkatalyse das Vanadylsulfat usw. Unser Schema würde nun für die  $\text{SO}_2$ -Oxydation folgendermaßen aussehen:



<sup>1)</sup> A. BONE u. W. ANDREW, Proc. Roy. Soc. London **110** (1926), 16.

<sup>2)</sup> F. S. WILKINS u. S. A. BASTOW, Journ. chem. Soc. London (1931), 1525.

<sup>3)</sup> B. NEUMANN, Z. Elektrochem. **35** (1929), 43.

Das allgemeine Schema für die katalytischen Oxydationsreaktionen wird also auch der für die  $\text{SO}_3$ -Katalyse wichtigen Bedeutung des Valenzwechsels und der Dissoziation der Sulfate gerecht. Die Dissoziationswärmen der Sulfate der in Frage kommenden Metalle sind nicht bekannt. Aber es scheint, daß bei den meisten wirksamen Oxydkontakten der Sulfatzersetzung von den obigen drei Teilprozessen die größte Wärmetönung, und damit auch die geringste Geschwindigkeit zukommt.

Die homogene Gasreaktion  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  erreicht bei den Temperaturen der heterogenen Katalyse auch schon endliche Werte, die durch raue, poröse Oberflächen (Porzellanscherben) bis zu einem maximalen Umsatz von 25% bei  $650^\circ$  gesteigert werden können (vgl. Fig. 8). Über Kontaktsubstanzen (Pulver), die nicht chemisch wirken, werden ebenfalls maximale Umsätze von dieser Größenordnung zu erreichen sein. Erfahrungsgemäß bleiben sie jedoch hinter diesen Umsätzen zurück, so bei der  $\text{SO}_2$ -Oxydation über  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mn-, Pb- und Bi-Sulfatkontakten (vgl. Fig. 8).

Die Steigerung des Umsatzes durch chemische Katalyse erfolgt überall da, wo eine Reduktion der Oxyde durch  $\text{SO}_2$  unter den Bedingungen der Katalyse möglich ist. Eine Aktivierung des Vorgangs durch Sulfatbildung findet nicht statt, die Sulfate bestimmen jedoch die Katalyse insofern, als ihre Dissoziation die Katalyse hemmen kann, wenn sie erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Ist das Sulfat der höheren Oxydstufe beständiger als das der niederen, so ist seine Zersetzung für den katalytischen Vorgang bestimmend. Denn in diesem Fall wird das durch Dissoziation des niederen Sulfats frei werdende  $\text{SO}_3$  durch das noch vorhandene Oxyd zu normalem Sulfat gebunden. Erst wenn die Dissoziationstemperatur dieses Sulfats ebenfalls überschritten ist, kann eine Katalyse stattfinden. Bei Temperaturen, bei denen das Sulfat der höheren Oxydstufe noch beständig, das der niederen jedoch nicht, ergeben sich z. B. am Kupferkontakt folgende Phasen: 1. Das  $\text{SO}_2$  wirkt auf das Kupferoxyd ein unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ ,  $(\text{Cu} \cdot \text{SO}_3)$  vornehmlich in den vorderen Schichten des Kontakts. 2.  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  ( $\text{Cu} \cdot \text{SO}_3$ ) dissoziiert in  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu})$  und  $\text{SO}_3$ , das jedoch in den folgenden Kontaktschichten zu  $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$  gebunden wird. 3. Das  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu})$  wird durch den Sauerstoff wieder zu  $\text{CuO}$  aufoxydiert. Diese Vorgänge folgen einander, bis alles  $\text{CuO}$  in  $\text{CuSO}_4$  übergeführt ist.

Da also die niederen Oxydstufen und deren Sulfate unter den Bedingungen der Katalyse instabil sind, so werden sie häufig nur



schwierig nachzuweisen sein, oft nur dadurch, daß sie mit der Gefäßwand gefärbte Verbindungen eingehen ( $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

Im Falle der Eisenoxydkatalyse besitzt Ferrosulfat höhere Dissoziationsdrucke als Ferrisulfat.

Bei weiteren Oxyden ist die gegenseitige Abgrenzung der Stabilitätsgebiete der niederen und höheren Sulfate nicht bekannt; jedoch scheint in sehr vielen Fällen ein basisches Sulfat der höheren Oxydstufe die größte Stabilität zu besitzen, dessen Zersetzung dann neben dem Dissoziationsdruck des Oxyds die  $\text{SO}_2$ -Katalyse bestimmt.

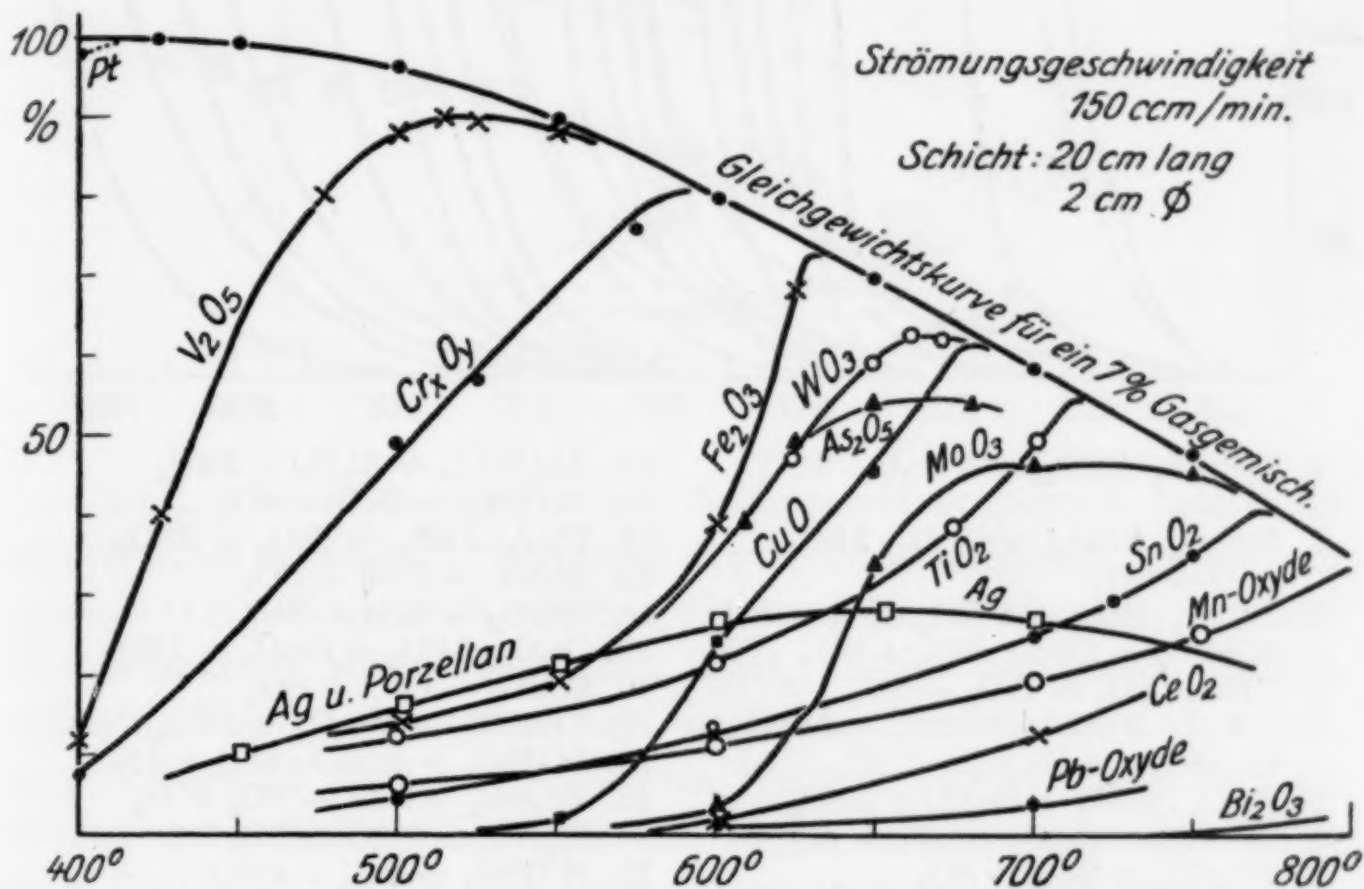


Fig. 7

Die Bedingungen für den besten oxydischen Katalysator für die  $\text{SO}_2$ -Oxydation sind also folgendermaßen zu formulieren: 1. Hoher Dissoziationsdruck des Oxyds; 2. große Reoxydationsgeschwindigkeit, 3. hoher Zersetzungsdruck des Sulfats.

Die Reihenfolge der Wirksamkeit der von NEUMANN mit seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> untersuchten Oxyde ist die folgende (vgl. auch Fig. 7):

$\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Mn-Oxyde}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pb-Oxyde}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Bei der Chromoxydkontaktkatalyse ist der wirksame Katalysator nicht  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sondern ein höheres Oxyd zwischen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_3$ .

<sup>1)</sup> B. NEUMANN, Z. Elektrochem. 34 (1928), 696, 734; 36 (1930), 87.

Von diesen Katalysatoren bestimmen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  durch ihr Oxydations- und Reduktionsvermögen entsprechend ihren Dissoziationsdrucken die  $\text{SO}_2$ -Oxydation. Die Sulfatzersetzung spielt bei diesen Kontakten keine Rolle, da in dem Temperaturbereich ihrer Wirksamkeit keine beständige Sulfate mehr vorliegen.

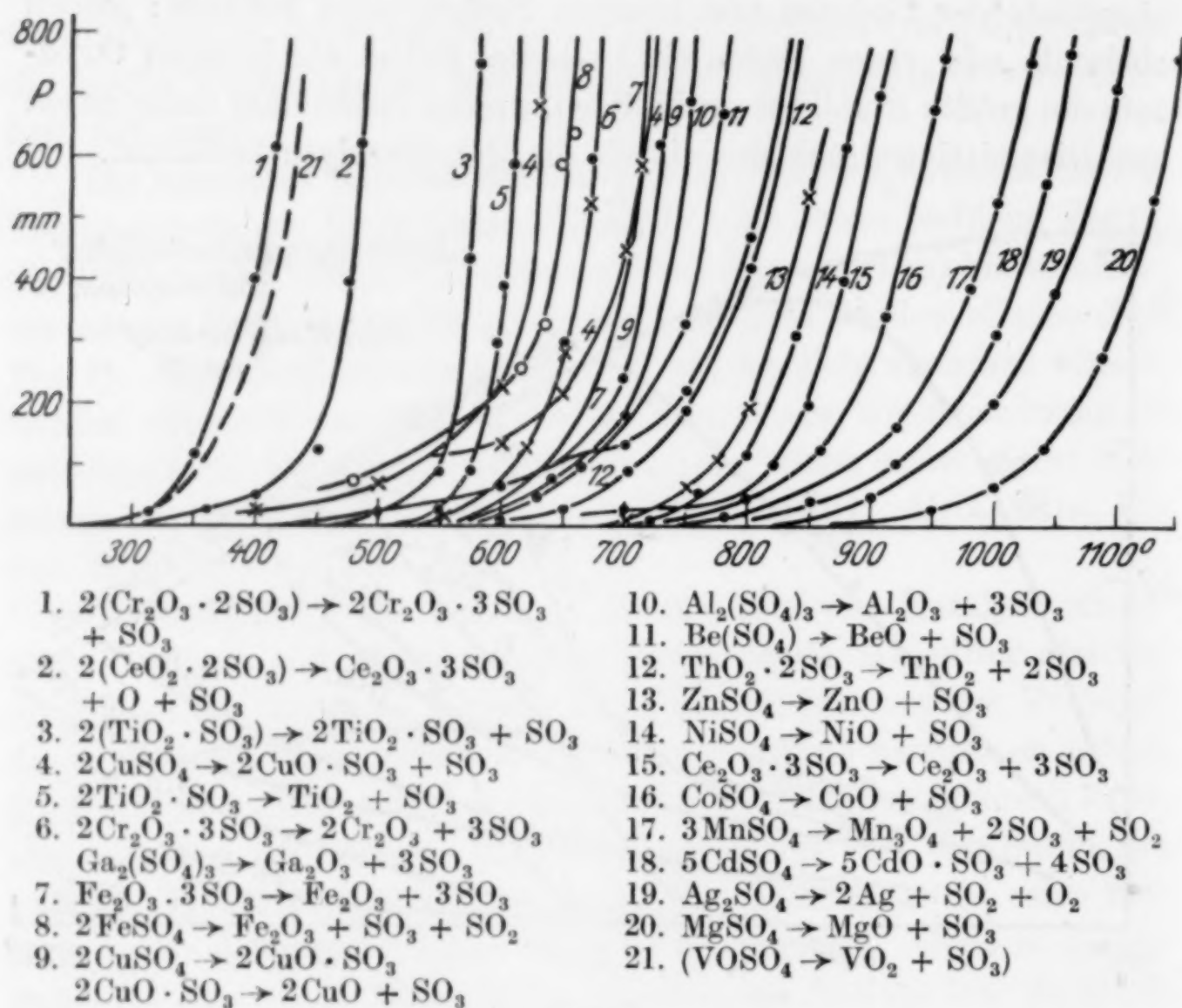


Fig. 8

Die Wirksamkeit von  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{MoO}_3)$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}$ - und  $\text{Pb}$ -Oxyden dagegen wird durch die Sulfatzersetzung bestimmt (die Gesamtzersehtungsdrucke  $P = p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2}$  der bisher gemessenen Sulfate gibt die Fig. 8), und zwar entsprechen z. B. die über  $\text{CuO}$  erhaltenen  $\text{SO}_3$ -Partialdrucke im Endgasgemisch bei der  $\text{SO}_2$ -Katalyse, errechnet aus den Ausbeutezahlen (Kurve 1, Fig. 9), zwischen  $550\text{--}700^\circ$  den  $\text{SO}_3$ -Drucken der Zersetzung des  $\text{CuSO}_4$  (Kurve 2, Fig. 9), die über  $\text{CeO}_2$  erhaltenen  $\text{SO}_3$ -Partialdrucke (Kurve 4, Fig. 9) den  $\text{SO}_3$ -Zersetzungsdrucken von  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  (Cerosulfat) (Kurve 3, Fig. 9). Es zeigt sich also, daß die beiden Kurven der  $\text{SO}_3$ -Partialdrucke im katalytischen Endgas und die  $\text{SO}_3$ -Zersetzungsdrucke der Sulfate innerhalb der Fehlergrenzen gut über-



einstimmen, so daß eine quantitative Beziehung zwischen der  $\text{SO}_2$ -Katalyse und der Sulfatzersetzung an diesen beiden Kontakten erwiesen ist.

$\text{V}_2\text{O}_5$  ist der Oxydkatalysator, dessen Oxyd und Sulfat bei den niedrigsten Temperaturen dissoziieren.

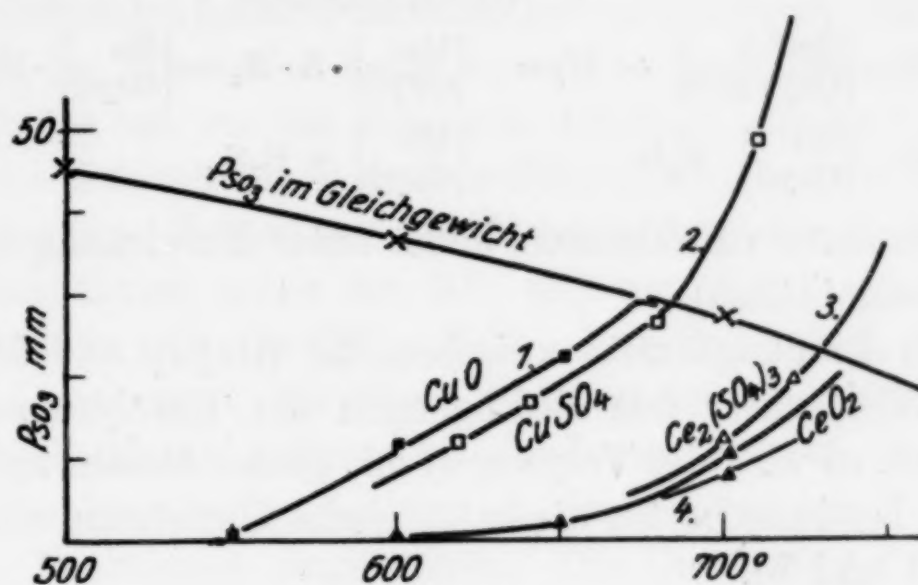


Fig. 9

$\text{TiO}_2$ , obwohl es einen hohen Sulfatzersetzungsdruck hat, wirkt schlecht, da es schlecht Sauerstoff abgibt und aufnimmt. Oxyde von starker Oxydationskraft (hohen Dissoziationsdruck bei niederen Temperaturen) wie z. B.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , deren beständige Sulfate ( $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ) sich jedoch erst bei hohen Temperaturen zersetzen, sind demgemäß auch von schlechter Wirkung (vgl. Fig. 8). Daß die beiden ersten Teilreaktionen a) und b) der  $\text{SO}_2$ -Katalyse über  $\text{MnO}_2$  und  $\text{PbO}_2$  sich gemäß den Dissoziationsdrücken dieser Oxyde vollziehen, ergibt sich daraus, daß die Sulfatbildung an diesen beiden Kontakten schon bei Zimmertemperatur erfolgt.

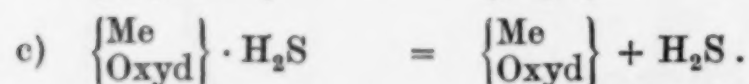
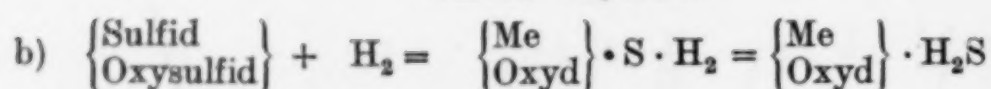
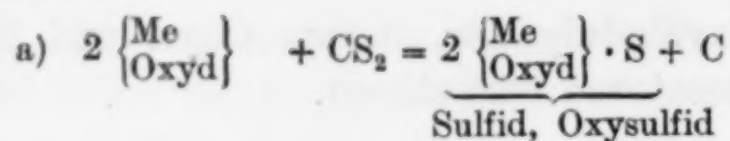


Auch Schwefelungsreaktionen, wie z. B. die katalytische  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung lassen sich unter den gegebenen Gesichtspunkten für die Katalyse erster Art einordnen. Die obige Reaktion ist von B. NEUMANN und E. ALTMANN<sup>1)</sup> näher untersucht und verläuft über Kontakten nur zum Teil nach der gegebenen Gleichung, denn es können sich neben Methan und Schwefelwasserstoff noch mehr oder weniger Äthan und organische Schwefelverbindungen bilden.

Beim katalytischen Ablauf dieser Reaktion an oxydischen und metallischen Kontakten können Sulfide bzw. Oxysulfide entstehen,

<sup>1)</sup> B. NEUMANN u. E. ALTMANN, Z. Elektrochem. 37 (1931), 183.

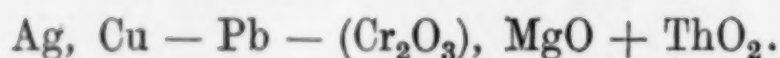
die als die Katalysatoren anzusprechen sind, und die sich weiter mit molekularem Wasserstoff umsetzen. Das Schema der Katalyse ist also folgendes:



Der elementare Kohlenstoff bildet unter Einwirkung des Wasserstoffs Methan (Äthan).

Da die Bindungskräfte zwischen Me (Oxyd) und  $\text{H}_2\text{S}$  in den meisten Fällen unter den Bedingungen der Katalyse zu vernachlässigen sind, so wird der Vorgang c) mit großer Geschwindigkeit verlaufen und bestimmend für die katalytische Umsetzung sind die Teilvorgänge a) und b).

Die Wirksamkeit der Kontakte in bezug auf die  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung wird also proportional den Bildungs- und Reduktionsgeschwindigkeiten der Sulfide und Oxysulfide sein müssen, und damit auch proportional dem Dissoziationsdruck und der Dissoziationswärme der Sulfide, da diese Größen miteinander im engen Zusammenhang stehen. Das trifft auch zu. Die Dissoziationsdrucke der untersuchten Sulfidkatalysatoren nehmen in folgender Reihenfolge ab.

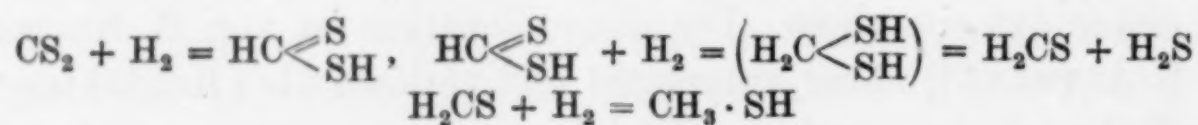


Die Reihenfolge abnehmender Wirksamkeit in bezug auf  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung ist

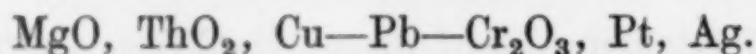
$$\text{Cu} - \text{Pb} - (\text{Cr}_2\text{O}_3), \text{Ag, MgO, ThO}_2.$$

Die Stellung des Silbers ergibt sich aus seiner geringen Schwefelungsgeschwindigkeit nach Vorgang 1).

Da jedoch  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2$  in der adsorbierten Schicht miteinander unter Bildung von Organo-S-Verbindungen nach den Gleichungen:



zu reagieren vermögen, so ergibt sich in bezug auf den Gesamtumsatz eine andere Reihenfolge der Wirksamkeit:

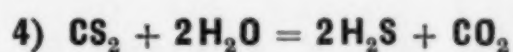


Die Bildung von Organo-S-Verbindungen bei dieser Reaktion beruht also auf einer Adsorptionskatalyse, die überall da von Erfolg



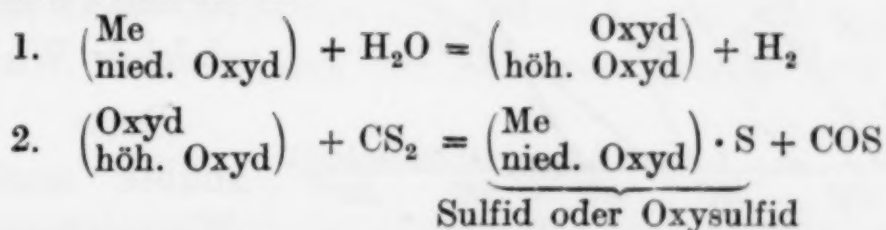
ist, wo das Reaktionsprodukt durch eine Zusammenlagerung (Addition) von Molekülen mit nachfolgender kleinerer Umgruppierung der Atome im neu entstandenen Molekül entsteht. Weitere Beispiele dafür sind die katalytische Methanol (Alkohol) und Aldehyd (Säure)-Bildung aus CO und  $H_2$ . Auf diese Weise ist es möglich, daß durch Adsorptionskatalyse leichter zersetzliche Verbindungen erhalten werden können, da die Adsorption keine so starken Veränderungen der Moleküle zur Folge hat wie die chemische Bindung (die bis zu einer Aufspaltung der Moleküle der zu aktivierenden Komponenten führen kann).

Die gegebene Bewertung von Katalysatoren für chemische katalysierte Reaktionen erster Art läßt sich nun auch noch auf weitere Reaktionen wie z. B. die  $CH_4$ -, HCN-,  $NH_3$ -Oxydation, der  $NH_3$ -Bildung usw. anwenden. An dieser Stelle sei jedoch nur noch auf den Reaktionsablauf einer anderen Art der heterogenen chemischen Katalyse, der Katalyse zweiter Art und auf die Eignung von Katalysatoren für solche Reaktionen eingegangen. Die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf ist eine katalytische Reaktion dieser Art.



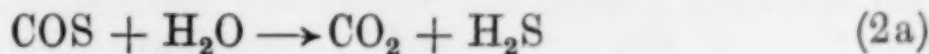
Diese Reaktion verläuft nach B. NEUMANN und E. ALTMANN nur nach obiger Gleichung. Als Kontakte wird man also sinngemäß Oxyde verwenden.

Dann läßt sich das katalytische Geschehen aus dem Hauptschema folgendermaßen entwickeln:



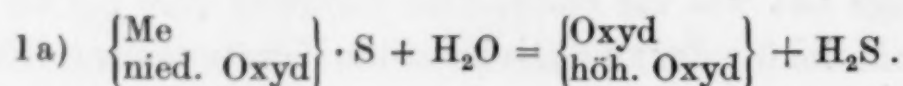
Es entsteht also nach diesem Vorgang aus dem Oxyd-Oxysulfid oder Sulfid, das nicht in seine Komponenten dissoziiert, sondern infolge der kleinen Wärmetönungen der Hydrolyse mit einem weiteren Mol  $H_2O$  sich umsetzt. Es findet also keine Rückbildung des ursprünglichen Kontakts des Dissoziationsprodukts  $\left( \begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{nied. Oxyd} \end{array} \right)$ , also kein Valenzwechsel statt. Diese Art der Katalyse war zum Unterschied zu den Katalysen die auf Valenzwechsel beruhen als Katalyse zweiter Art bezeichnet.

Das durch den Vorgang (2) gleichfalls entstehende labile COS wird zerfallen oder sich in homogener Gasreaktion mit 1 Mol  $H_2O$  nach der Gleichung:



umsetzen. Die Reaktion verläuft mit so großer Geschwindigkeit, daß sie einer Aktivierung durch Kontakte nicht bedarf. Verläuft bei niederen Temperaturen diese Reaktion mit etwas geringerer Geschwindigkeit, als die Zerfallsreaktion des COS, so werden sich in den Endgasen geringe Mengen CO und S bilden.

Das nach 2 gebildete Sulfid oder Oxysulfid setzt sich also weiter mit H<sub>2</sub>O-Dampf um, unter Rückbildung des oxydischen Kontakts:



An Stelle des Oxyds tritt also als Katalysator das Sulfid (Oxysulfid-) Oxydgemisch.

Die Geschwindigkeit der Katalyse von  $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist demnach bedingt durch die Geschwindigkeit der Reaktion 1a und der Rückbildungsgeschwindigkeit des Sulfids (Oxysulfids) aus Oxyd +  $\text{CS}_2$ . Eine Bewertung der Katalysatoren für diesen Prozeß müßte also auf Grund der Wärmetönungen dieser Prozesse 1a und 2 durchführbar sein.

Nach B. NEUMANN und E. ALTMANN ist die Reihenfolge der Wirksamkeit der untersuchten Katalysatoren die folgende (vgl. auch Fig. 10).

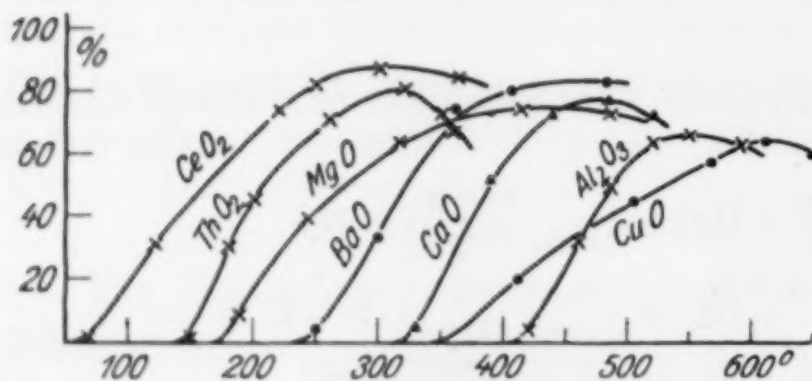


Fig. 10

Oxyd des Ce, Th, Mg, Ba, Ca, Cr, Al und Cu. Al und Cu sind von etwa gleicher Wirksamkeit.

Diese Reihenfolge müßte auch aus den Wärmetönungen der Vorgänge (1a) und (2) sich

ergeben. Für Ce, Th und Cr fehlen die nötigen calorimetrischen Daten, für die anderen ergeben sich für den Vorgang der Hydrolyse und der Schwefelung folgende Wärmetönungen, wenn für die Bildungswärmen der Sulfide und Oxyde folgende Werte eingesetzt werden:

$\text{H}_2\text{S}$	= 2,7 Cal	$\text{H}_2\text{O}$	= 58,0 Cal
$\text{BaS}$	= 102,5	$\text{BaO}$	= 133,0
$\text{CaS}$	= 111,2	$\text{CaO}$	= 152,1
$\text{MgS}$	= 79,4	$\text{MgO}$	= 145,8
$\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{S}_3$	= 42,1	$\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$	= 126,6
$\text{CuS}$	= 10,0	$\text{CuO}$	= 38,0
$\text{Cu}_2\text{S}$	= 18,0	$\text{Cu}_2\text{O}$	= 42,0
$\text{CS}_2$	= -26,0	$\text{COS}$	= 32,7



	Schwefelung	Hydrolyse
↓ Mg	- 7,7 Cal	+ 11,5 Cal
↓ Ca	+ 17,8	- 14,4

Es folgen sodann Al und Cu, die etwa gleicher Wirksamkeit sind:

↓ Al	- 25,8 Cal	+ 29,2 Cal
↓ Cu	+ 30,7	- 27,3
	34,7	- 31,3

Hier sind die Wärmetönungen auch ihrem absoluten Werte nach etwa gleich, die Vorzeichen jedoch verschieden, d. h. Cu wird sich mit gleich guter Geschwindigkeit schwefeln, wie Aluminiumsulfid hydrolysiert und umgekehrt.

Die calorimetrischen Werte für die Vorgänge (1a) und (2) entsprechen nun beim Barium nicht seiner katalytischen Wirksamkeit und stehen auch mit seinem sonstigen Verhalten nicht recht in Einklang.<sup>1)</sup>

Ba	+ 27,8 Cal.	- 24,4 Cal.
----	-------------	-------------

Jedenfalls ist aus den Ergebnissen bei dieser chemischen katalytischen Reaktion wohl zu folgern, daß diejenigen Katalysatoren am besten wirken, deren Umsetzungsreaktionen mit den zu katalysierenden Gas-komponenten die geringsten absoluten Wärmetönungen besitzen.

Außer der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf erfolgt noch die HCl-Bildung aus  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  und Wasserdampf und wahrscheinlich auch die P-Oxydation und die  $\text{NH}_3$ -Bildung über bestimmten Kontakten nach dem Schema der Katalyse zweiter Art.

### Zusammenfassung

Es wird eine Definition der chemischen und physikalischen Katalyse gegeben und gezeigt, daß die chemisch katalysierten heterogenen binären Gasreaktionen sich zwei Gruppen von Katalysen zuordnen lassen, die als heterogene chemische Katalysen erster und zweiter Art unterschieden werden. Für den Reaktionsablauf der heterogenen chemischen Katalyse erster Art wird ein Schema von Folgereaktionen gegeben, deren langsamste die Geschwindigkeit der Gesamtkatalyse bestimmt. Diese Folgereaktionen sind:

Die Aktivierung der reaktionsträgeren Gaskomponente  $A$  durch Bildung des Katalysators aus Katalysatordissoziationsprodukt  $D$  und den Molekülen der Gaskomponente  $A$ .

<sup>1)</sup> Die Abweichung erklärt sich wohl daraus, daß  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  unter den Bedingungen der Katalyse sich bilden kann.

Die Bildung des Reaktionsprodukts, die durch Reaktion der Gaskomponente  $B$  mit dem Katalysator erfolgt unter Rückbildung von  $D$  und dem Reaktionsprodukt, die miteinander eine Zwischenverbindung oder einen Adsorptionskomplex bilden können, durch deren Zerfall das Reaktionsprodukt frei wird.

In weiteren Katalysatorschichten kann dann evtl. eine zweite Zwischenverbindung  $Z_2$  aus dem Reaktionsprodukt und dem Katalysator sich bilden. Die Katalyse wird in diesem Fall erst bei solchen Temperaturen weiter verlaufen, bei denen auch  $Z_2$  in seine Komponenten dissoziieren kann.

Als Hauptcharakteristikum der Katalyse erster Art ergibt sich also der Valenzwechsel des Katalysatormetalls, wobei die Mischkristallbildung oder feste Lösungen als kontinuierlicher Übergang der niederen in die höhere Valenzstufe anzusprechen sind. Die Geschwindigkeiten der Teilprozesse und damit auch die Wirksamkeit der Katalysatoren werden bestimmt durch die Größe der Dissoziationsdrucke von Katalysator und Zwischenverbindung (wobei unter Katalysator die wirklich katalysierenden Verbindungen [Oxyd, Sulfid, Nitrid usw.] zu verstehen sind). Je näher unter den Bedingungen der Katalyse der Dissoziationsdruck des Katalysators dem Partialdruck der zu aktivierenden Gaskomponente im Eingangsgas kommt, je höher die Dissoziationsdrucke der Zwischenverbindung sind, um so mehr wird die Geschwindigkeit der Katalyse zunehmen. Sind die Dissoziationsdrucke erheblich höher als die Partialdrucke, so geht die chemische Katalyse in die physikalische, die Adsorptionskatalyse über.

Durch die Gesetze der Thermodynamik ist das Gleichgewicht einer Reaktion mit ihrer Wärmetönung verknüpft. Das Dissoziationsvermögen der Katalysatoren kann demnach zahlenmäßig auch durch die calorimetrischen Wärmetönungen bei  $20^\circ$  festgelegt werden. Dies gilt jedoch nur bedingt, da die NERNST'sche Näherungsformel in vielen Fällen nicht zutrifft. Für Oxyde läßt sich jedoch zeigen, daß ihre minimalen Reduktionstemperaturen linear proportional mit der Bildungswärme ( $20^\circ$ ) pro Atom Sauerstoff ansteigen, wobei jedoch auch der Einfluß der Teilchengröße zu beachten ist.

Der Dissoziationsdruck einer Verbindung erweist sich ebenfalls bei konstanter Temperatur abhängig von der Teilchengröße und zwar nimmt er mit abnehmender Teilchengröße zu. Hiermit im ursächlichen Zusammenhang steht die oft beobachtete unterschiedliche Wirkung ein und derselben Katalysatorverbindung.



Das gegebene Schema für die Katalyse erster Art und die damit verbundenen Folgerungen in bezug auf die Wirksamkeit der Katalysatoren wurde an einigen gleichartigen katalytischen Reaktionen geprüft, und in Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen gefunden, so bei den Oxydationsreaktionen, wie der  $\text{H}_2$ -,  $\text{CO}$ -,  $\text{SO}_2$ -Oxydation und auch bei der  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung aus  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2$ .

Eine chemische Katalyse zweiter Art liegt vor, wenn sich der Katalysator durch doppelte Umsetzung mit den beiden Gaskomponenten bildet, bei gleichbleibender Valenz des Katalysatormetalls. Für diese Art der Katalyse konnte bei der Reaktion  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$  an Oxyden gezeigt werden, daß die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen, Bildung von Sulfid und Oxyd, und damit auch die Wirkungsweise der verschiedenen Katalysatormetalle um so größer ist, je kleiner die absoluten Wärmetönungen dieser Teilreaktionen sind. Weitere vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Kontakten bei Katalysen zweiter Art liegen noch nicht vor.

**Breslau**, Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1932.

## Über die Kristallstrukturen der im System Sb-Cd auftretenden Verbindungen

(Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von M. CHIKASHIGE und T. YAMAMOTO<sup>1)</sup>)

Von E. ABEL, J. ADLER, F. HALLA und O. REDLICH

In der im Titel angeführten Arbeit sind die Herren CHIKASHIGE und YAMAMOTO zu Ergebnissen gelangt, die — wie sie selbst bemerken — in striktem Widerspruch zu den von uns teils durch thermische Analyse<sup>2)</sup>, teils durch röntgenographische Untersuchung<sup>3)</sup> erhaltenen stehen.

1. Die genannten Autoren machen über ihre Proben folgende Angaben: (A) 50 At.-% Sb, bei 450° geimpft, CdSb. (B) 50 At.-% Sb, bei 420° im Wasser abgeschreckt, feste Lösung von Sb und Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>. (C) 40 At.-% Sb, bei 440° im Wasser abgeschreckt, Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>. Das zur Herstellung der Proben (B) und (C) verwendete Verfahren, das offenkundig an TREITSCHKE<sup>4)</sup> anschließt, kann jedoch das Entstehen der häufig spontan kristallisierenden stabilen Verbindung CdSb nicht mit Sicherheit ausschließen; in diesem Zusammenhange können wir bemerken, daß wir einmal durch Wochen keine metastabile Kristallisation erzielen konnten, vielmehr diese erst nach mehrstündigem Erhitzen des Ofens weit über den Schmelzpunkt der Legierung erreichten, wobei offenbar die vorhandenen stabilen Keime zerstört wurden. Schon die Identität der drei Röntgendiagramme führt unter diesen Umständen notwendig zur Vermutung, daß in allen drei Proben stabile CdSb-Kristalle vorliegen; diese Vermutung wird bezüglich der Probe (C) zu völliger Gewißheit gesteigert durch die genaue Übereinstimmung des Schliffbildes der Herren CHIKASHIGE und YAMAMOTA (Fig. 4) mit Fig. 5 unserer erstzitierten Abhandlung,

<sup>1)</sup> M. CHIKASHIGE u. T. YAMAMOTO, Annivers. Vol. dedic. to M. CHIKASHIGE 1930, 195; Kyoto.

<sup>2)</sup> E. ABEL, O. REDLICH u. J. ADLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 257.

<sup>3)</sup> F. HALLA u. J. ADLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 184.

<sup>4)</sup> W. TREITSCHKE, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 217.



welche den Schliff einer Legierung desselben Antimongehaltes wiedergibt, die auf Grund der Abkühlungskurve zweifellos stabile Kristalle aufweist.

Ist nun bei Probe (C) und wahrscheinlich auch bei Probe (B) entgegen der Erwartung der Herren CHIKASHIGE und YAMAMOTA spontan stabile Kristallisation eingetreten, so kann aus dem Ausbleiben von neuen Röntgenlinien natürlich nicht geschlossen werden, daß die metastabile Verbindung  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  überhaupt nicht existiert.

2. Es liegt mithin kein Anlaß vor, die in den ausgezeichneten Untersuchungen von TREITSCHKE und von KURNAKOW und KONSTANTINOW<sup>1)</sup> festgestellte und von uns bestätigte Existenz der Verbindung  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  zu bezweifeln. Damit entfällt auch jeder Grund zu einer Deutung der Selbsterhitzung im festen Zustand als einer Umwandlung der Verbindung  $\text{CdSb}$  in eine andere Modifikation gleicher Zusammensetzung und gleichen Raumgitters; diese Deutung könnte übrigens schon deshalb kaum aufrecht erhalten werden, weil das Auftreten einer und derselben Verbindung in zwei verschiedenen Modifikationen mit gleichem Raumgitter und erheblichem Energieunterschied bisher weder festgestellt noch erklärt worden ist.<sup>2)</sup> Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß die Existenz einer zweiten Modifikation von  $\text{CdSb}$  auf Grund anderer, bisher ungeklärter thermischer Effekte immerhin vermutet werden könnte; die Untersuchung von CHIKASHIGE und YAMAMOTO liefert jedoch hierfür keinerlei Anhaltspunkte.

3. Die Pulverdiagramme der Herren CHIKASHIGE und YAMAMOTO sind nicht geeignet, unsere auf eine weitaus tiefer eindringende röntgenographische und kristallographische Methodik (vgl. unsere zweizitierte Abhandlung) gestützte Aufstellung des Elementarkörpers von  $\text{CdSb}$  zu erschüttern. Dies um so weniger, als es nicht angängig erscheint, auf Grund von fünf Pulverdiagrammlinien einen Elementarkörper aufzustellen (von uns wurden 47 Linien vermessen). Der von CHIKASHIGE und YAMAMOTO angegebene Elementarkörper verstößt zudem noch gegen die Symmetrieprinzipien. In einem BRAVAIS'schen Elementarkörper ist wohl 000, nicht aber das Raumzentrum  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  eine einzählige Punktlage. Die angegebene einfache Struktur kann daher nicht zutreffen.

<sup>1)</sup> N. S. KURNAKOW u. N. S. KONSTANTINOW, Z. anorg. Chem. 58 (1908), 12.

<sup>2)</sup> Ein sogenannter magnetischer Umwandlungspunkt, der im vorliegenden Falle wohl nicht erwartet werden kann, ist bekanntlich kein Umwandlungspunkt im Sinne der Phasenlehre.

4. Daß die Proben von CHIKASHIGE und YAMAMOTO eine infolge unkontrollierbarer Zufälligkeiten entstandene, bisher unbekannte Modifikation darstellen, ist sehr unwahrscheinlich, da diese Modifikation unter elf von uns unter verschiedensten Bedingungen hergestellten und untersuchten Präparaten<sup>1)</sup> nicht aufgetreten ist. Von welchem Stoffe die von CHIKASHIGE und YAMAMOTO gefundenen Linien herrühren, läßt sich natürlich nicht mit Sicherheit angeben, um so weniger, als die verwendete harte Strahlung (Mo) eine geringe Auflösung bedingt. Immerhin ist zu bemerken, daß die fünf Linien der Diagramme (unter entsprechender Umrechnung auf Cu-K-Strahlung) in guter Näherung mit den stärksten Linien des metallischen Cadmiums übereinstimmen.<sup>2)</sup>

#### Zusammenfassung

1. Die Untersuchung von CHIKASHIGE und YAMAMOTO bringt im Gegensatz zu deren Behauptung keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz einer zweiten Modifikation von CdSb. Das von diesen Autoren dem CdSb zugeschriebene Raumgitter kommt dieser Verbindung nicht zu.

2. Die von den genannten Autoren gegen das Auftreten der metastabilen Verbindung Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> vorgebrachten Argumente sind nicht stichhaltig.

<sup>1)</sup> In unserer Abhandlung sind nur deren neun angeführt.

<sup>2)</sup> C. v. SIMSON, Z. phys. Chem. **109** (1924), 183; ferner unveröffentlichte Messungen von E. ABEL u. F. HALLA.

**Wien**, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1932.



**Beiträge zum Studium  
chemischer Reaktionen in konzentriertem Elektrolytmilieu**

**Die Vanadinsäurereduktion mittels Bromwasserstoff und  
ihr Verlauf in konzentriertem Elektrolytmilieu  
(Versuche in schwefelsaurem Milieu bei konstanter  
Brom austreibgeschwindigkeit)**

Erste Mitteilung

Von M. BOBTELSKY und S. CZOSNEK

Mit 5 Figuren im Text

**I. Die Problemstellung**

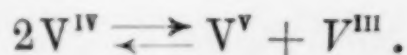
Es war bezweckt die Vanadinsäurereduktion mittels Halogenwasserstoffe einem weiteren Studium zu unterwerfen. Eine Studie dieser Reaktion auf einer breiteren als einer rein analytischen Basis existiert bis jetzt unseres Wissens nicht.

Die Reduktion von Vanadinsäure mit Hilfe von Halogenwasserstoffen ist eine Zeitreaktion, die erst unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mit einer meßbaren Geschwindigkeit verläuft. Die HBr-Oxydationsgeschwindigkeit wird in weiten Grenzen von der Gegenwart von konzentrierten Elektrolyten beeinflusst. Von diesem Milieufaktor abgesehen, wird die HBr-Oxydationsgeschwindigkeit auch von dem physikalisch-chemischen Zustand, in dem die oxydierende freie Vanadinsäure sich befindet, abhängen. Das Problem des Zustands der freien Vanadinsäure in Lösung war Gegenstand der Untersuchung mehrerer Arbeiten. So z. B. nahm DÜLLBERG<sup>1)</sup> der Einfachheit halber an, daß die in Lösung durch Zersetzung eines Metavanadats entstehende Säure eine Hexavanadinsäure von der Zusammensetzung:  $H_4V_6O_{16}$  sei. J. MEYER<sup>2)</sup>, der dem Zustand und Verhalten der Vanadinsäureverbindungen mehrere Arbeiten gewidmet hat, bestreitet die Sonderstellung dieser Polysäure. Er schlägt vor, die aufgelöste Vanadinsäure mit dem allgemeinen Namen „Isopoly-

<sup>1)</sup> P. DÜLLBERG, Z. phys. Chem. 45 (1904), 129.

<sup>2)</sup> J. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 325.

vanadinsäure“ zu bezeichnen. Das Zustandekommen einer „kondensierten“ Vanadinsäure würde also auf eine innere Neutralisation und Salzbildung zwischen den einfachen  $V_2O_5$ -Molekülen zurückgeführt werden können. Als Kationgruppe käme die  $(VO)^{+++}$ -Gruppe, die gelb bis rot gefärbt ist, in Betracht, während das Anion, das auch das fünfwertige Vanadin enthält, farblos sein dürfte. Wichtig ist es auch, einen Einblick in das Verhalten des  $V^{IV}$ , das als Produkt der Vanadinsäurereduktion mittels  $HBr$  auftritt, zu gewinnen. Über das Auftreten der freien  $V^{+++}$ -Ionen existieren keine Angaben. Auch hier tritt die  $(VO)^{++}$  [= Vanadylgruppe<sup>1)</sup>] von amphoterem Charakter auf. Man kennt z. B. zahlreiche Vanadite, außerdem existieren Salze, in denen die  $(VO)^{++}$ -Gruppe als Kation auftritt. Unter gewissen Umständen wie z. B. in siedender konzentrierter Schwefelsäure erleidet das Tetravanadin eine Autoreduktion bzw. -oxydation, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Die blaue Farbe des Tetravanadins dürfte als Endfarbe, nachdem das Tetravanadin eine entsprechende Umstellung und Hydratation erlitten hat, auftreten. So haben wir beispielsweise bei Versuchen zur Vanadinsäurereduktion mit  $HCl$  in Gegenwart von Katalysatoren feststellen können, daß unter gewissen Umständen die Reduktion:  $V^V \rightarrow V^{IV}$  quantitativ abgelaufen ist, während die blaue Farbe erst im Laufe von 2 Tagen allmählich erschien (vgl. weitere Mitteilung). In solchen Fällen tritt gleich nach der Reduktion zunächst eine grüne Farbe auf.

Das  $V^{III}$ , das wir eigentlich bis jetzt bei unseren Versuchen nirgends angetroffen haben, interessiert uns vor allem vom Standpunkt der Gleichgewichtsbedingungen zwischen den einzelnen Vanadin-stufen. Das  $V^{III}$  scheint sich dem  $Cr(3)$  ähnlich zu verhalten. So z. B. kennt man Salze:  $V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  sowie Alaune des Vanadins.<sup>2)</sup> Die Farbe dieser Verbindungen wechselt mit ihrer inneren Struktur.

Was die Vanadinsäurereduktion mittels Halogenwasserstoffe betrifft, so wurde diese Frage von analytischem Standpunkt eingehend von H. DIETZ und F. BARDACH untersucht.<sup>3)</sup> Die Reduktion der Vanadinsäure mittels  $HBr$  dient zur Zeit als eine genaue analytische Bestimmungsmethode der Vanadinverbindungen.

<sup>1)</sup> A. ROSENHEIM u. H. J. MONG, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 29.

<sup>2)</sup> J. MEYER u. E. MARKOWICZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 249.

<sup>3)</sup> H. DIETZ u. F. BARDACH, Z. anorg. u. allg. Chem. 93 (1915), 97.



## 2. Methodik

Die Arbeitsmethode sowie die Apparatur blieben in dieser Arbeit dieselben wie in vielen, früher von uns veröffentlichten Arbeiten<sup>1)</sup>, die den Zweck hatten, die Oxydationsgeschwindigkeit von Halogeniden in konzentriertem Elektrolytmilieu zu studieren. Folgende Lösungen kamen zur Anwendung:

1. Eine  $\frac{2}{3}$  molare Natriumvanadatlösung ( $\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Merck).
2. Eine 40%ige Bromwasserstofflösung (Kahlbaum z. An.).
3. Konzentrierte Schwefelsäure (Kahlbaum, Spez. Gew. 1,84).

Alle übrigen Präparate waren entweder Merck- oder Kahlbaumpräparate „ch. r.“ oder „z. An.“.

Die Reaktionstemperatur, dort wo nicht ausdrücklich eine andere Arbeitstemperatur angeführt ist, war stets  $= 20^\circ (+0,1^\circ)$ . In allen Versuchen war das Gesamtvolumen der Reaktionsflüssigkeit annähernd  $= 35 \text{ cm}^3$ .

Die Bemessung der einzelnen Flüssigkeiten wurde nicht nach Gewicht, sondern mit Voll- und Meßpipetten ausgeführt. Dort, wo kleine und genaue Volumenmengen notwendig waren, wurden Mikropipetten, die in  $\frac{1}{100} \text{ cm}^3$  geteilt waren, verwendet.

Die angewandte Apparatur bestand, wie immer, aus einem Reaktionskölbchen, in dem das gesamte Reaktionsgemisch sich befand, und zwei Schlangenabsorptionsflaschen, die über einem Dreiweghahn mit dem Reaktionskölbchen verbunden waren. Als eine Bromabsorptionsflüssigkeit wurde eine verdünnte KJ-Lösung verwendet. Kohlensäure strömte im Laufe des Versuches über einen Strömungsmesser in das Reaktionskölbchen und riß das befreite Brom mit konstanter Geschwindigkeit von  $2 \text{ cm}^3$  pro Sekunde mit sich in die KJ-Absorptionsflasche. Das Reaktionskölbchen befand sich dauernd im Thermostaten. Die Reaktionsdauer von Beginn der Reaktion an, nach Hinzufügung von Vanadatlösung, wurde mit Stoppuhr bestimmt. Durch Umschaltung des Dreiweghahnes konnten Teile des befreiten Broms vermittle der befreiten Jodmenge gemessen werden.

## 3. Über die Farbennuancen der Vanadinsäure in konzentrierter schwefelsaurer Lösung

Da wir unsere Versuche zur Vanadinsäurereduktion in einem schwefelsauren Milieu durchzuführen vorhatten, so war es uns interessant eine Vorstellung über den Zustand der Vanadinsäure in schwefel-

<sup>1)</sup> M. BOBTELSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 199.

saurem Milieu verschiedener Konzentrationen zu gewinnen. Hält man sich an ein Gesamtvolumen von etwa 35 cm<sup>3</sup> Lösung, in denen immer 2 cm<sup>3</sup> einer  $\frac{2}{3}$  molaren NaVO<sub>3</sub>-Lösung enthalten sind, so läßt sich in Gegenwart von zunehmenden Schwefelsäurekonzentrationen folgendes feststellen: Ist die Schwefelsäurekonzentration im Milieu kleiner als etwa 50% (5,5 Mol H<sub>2</sub>O:1 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dann hat die Schwefelsäure keinen besonderen Einfluß auf die Farbe der Vanadinsäure. Diese Lösungen sind alle blaßgelb gefärbt. Eine sprunghafte Intensifizierung der gelben Farbe zeigt sich in einer 60%igen schwefelsauren Lösung (etwa 3,6 H<sub>2</sub>O:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). In einer 70%igen Lösung (etwa 2,4 H<sub>2</sub>O:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hat man an Stelle der gelben Farbe eine intensiv orange Farbe, die bei weiterer Zunahme an Schwefelsäure fast unverändert bleibt. In allen Fällen stellt sich die Endfarbe der Lösung sofort nach dem Zusammenmischen der Bestandteile ein. Das Auftreten der intensiven Orangefarbe könnte in einer Kondensierung der Vanadinsäuremoleküle ihre Erklärung finden, ohne daß es dabei zu einer Salzbildung zwischen der Vanadinsäure und der Schwefelsäure käme. Die gelbe Farbe wäre dann die Farbe der (VO)<sup>+++</sup>-Gruppe, während die Orangefarbe die Farbe der kondensierten Vanadinsäure sein dürfte. Unsere weiteren Versuche, die mit Neutral- elektrolytwirkungen sich befassen, umfassen gewöhnlich ein weit verdünnteres schwefelsaures Gebiet<sup>1)</sup>, in dem noch keine, von verdünnten schwefelsauren Lösungen neue, abweichende Effekte, in Spiel treten. Die von uns zu beeinflussende Reaktion wäre also:  $(VO)^{+++} + \ominus \rightarrow (VO)^{++}$ .

#### 4. Die Reaktionsordnung

Um die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffs von der Vanadinsäurekonzentration zu studieren, wurden Versuche mit konstanter HBr, aber wechselnden Vanadatmengen unternommen. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war folgende: x cm<sup>3</sup> Natriumvanadat  $\frac{2}{3}$  molare Lösung + 4 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoff 40%ige Lösung + 8 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure (1,84) + (23-x) cm<sup>3</sup> Wasser bei 20° ausgeführt. Als x wurden 2, 4, 6 usw. cm<sup>3</sup> Vanadatlösung verwendet. Berechnet man die Zeiten, die notwendig sind, damit in den einzelnen Versuchen die Hälfte der vorhandenen Vanadinsäure reduziert wird, nach der zeitlich ausgetriebenen Brommenge beurteilt, so erhält man: für 2 cm<sup>3</sup> Vanadatlösung = 38,6', für 4 cm<sup>3</sup> = 40,1', für 6 cm<sup>3</sup> = 39,4'. Daraus ist zu schließen, daß

<sup>1)</sup> M. BOBTELSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 161.



die Reduktionsgeschwindigkeit der Vanadinsäurekonzentration direkt proportional ist. Verschieden und komplizierter erwies sich die Abhängigkeit der Brombefreiungsgeschwindigkeit von der Bromwasserstoffkonzentration im Milieu. Da hier ziemlich komplizierte Verhältnisse herrschen, die mit den Arbeitsbedingungen wechseln, soll diese Frage später an Hand von Diagrammen ausführlich behandelt werden. Eine Proportionalität besteht nur für verdünnte HBr-Lösungen. Wird aber die HBr-Konzentration in den für uns praktisch verwendbaren Grenzen gehalten, so fällt merkwürdigerweise die Brombefreiungsgeschwindigkeit mit der Zunahme der Lösung an HBr. Um an Vanadin möglichst zu sparen, und um auch die Frage der quantitativen Vanadinsäurereduktion mit in den Bereich unserer Untersuchung zu ziehen, haben wir alle weiteren Versuche mit einer konstanten aber stark überschüssigen HBr-Menge ausgeführt. Berechnet man die zeitlich reduzierte Vanadinsäuremenge (nach den zeitlich befreiten Brommengen) dann erhält man sehr gut stimmende Konstanten nach der Formel:  $K = 1/t \lg a/a - x$ .

##### 5. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Folgende Versuchsreihe wurde bei 20° ausgeführt: 3 cm<sup>3</sup>  $\frac{2}{3}$  molare Vanadatlösung + 2,5 cm<sup>3</sup> 40%ige HBr-Lösung + 29,5 cm<sup>3</sup> x%ige Schwefelsäurelösung. Aus der Fig. 1 ist zu entnehmen, daß, sobald die Wassermolekülzahl pro 1 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Milieu größer wird als 12 bis 15, die Reaktion ganz zum Stillstand kommt. Das besagt zunächst, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Vanadinsäure und Bromwasserstoff gegen H-Ionen ziemlich unempfindlich ist. Sie wird aber sehr stark von der Schwefelsäurekonzentration betroffen, sobald letztere in das Neutralsäuregebiet (etwa 5—10 Mol H<sub>2</sub>O auf 1 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gelangt.<sup>1)</sup> Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Gebiet der Abnahme der Wassermolekülzahl direkt proportional.

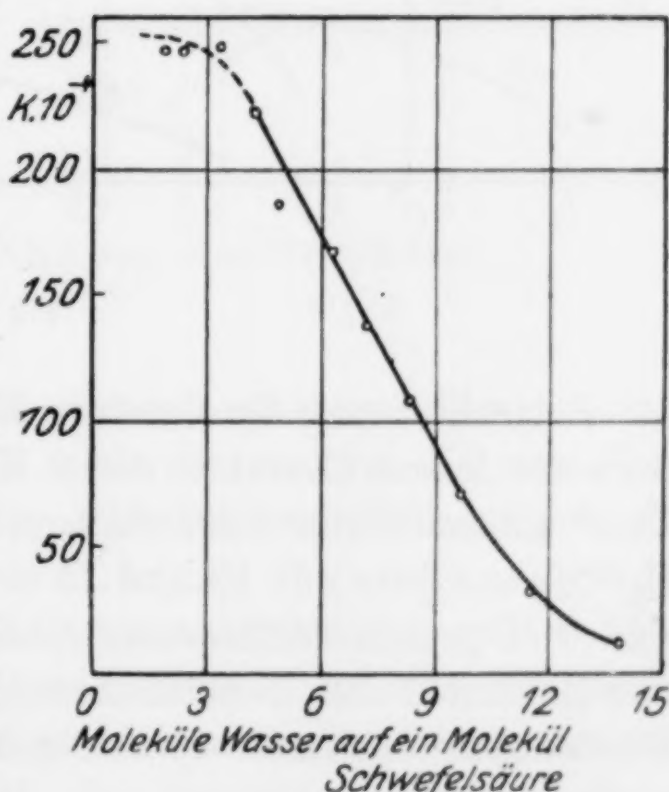


Fig. 1

<sup>1)</sup> M. BOBTESKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 165.

Fällt die Wassermolekühlzahl unter 4, so werden die erhaltenen Konstanten ziemlich unsicher, sie scheinen aber von der weiteren Abnahme des Wassers wenig berührt zu werden.

#### 6. Einfluß der HBr-Konzentration auf die Brombefreiungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationsgebieten

Fig. 2 enthält eine Zusammenstellung von vier Versuchsreihen: je eine Reihe mit konstanter Schwefelsäuremenge, die aber in Gegenwart von immer steigenden HBr-Mengen ausgeführt wurde. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war folgende:  $3 \text{ cm}^3 \frac{2}{3}$  molare Vanadatlösung +  $x \text{ cm}^3$  Bromwasserstoff 40%ige Lösung +  $a \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure +  $[32 - (x + a)] \text{ cm}^3$  Wasser.

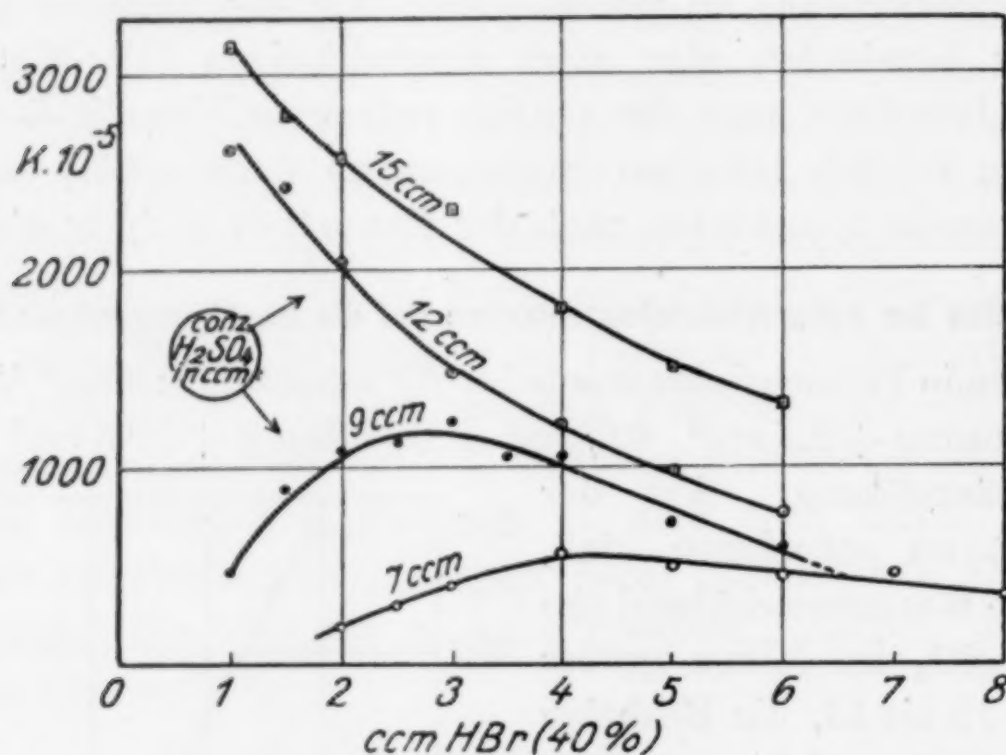


Fig. 2

Betrachtet man die einzelnen Kurven der Fig. 2, so fällt zunächst der verschiedene Charakter dieser Kurven auf. Die Kurven mit 7 und 9  $\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure (11,5 bzw. 8,3 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und jene mit 12 und 15  $\text{cm}^3$  (5,5 bzw. 3,8  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sind von grundverschiedenem Charakter. Dieses Ergebnis erweckt den Eindruck, daß — zumindestens bei den Versuchen mit  $< 3 \text{ cm}^3$  Bromwasserstoffsäure — in beiden Fällen ganz verschiedene Einflüsse vorliegen.

Auf Veranlassung des ersteren von uns, wurden in unserem Laboratorium ähnliche Versuchsreihen bei  $20^\circ$  mit Chromsäure an Stelle von Vanadinsäure ausgeführt. Wir erhielten hierbei ein analoges Bild der Kurven in Gegenwart verschiedener



Schwefelsäuremengen. Die gesamte Erscheinung ist somit an den Wasserbindungsgrad des Milieus gebunden und ist wahrscheinlich nicht von dem spezifischen Charakter des Oxydators abhängig. Dehnt man in all diesen Versuchen die Reaktion entsprechend aus, so sind wir jedoch überall in der Lage, die dem theoretisch vorhandenen Vanadin entsprechende Brommengen auszutreiben.

Um den Temperatureinfluß in den verschiedenen HBr-Konzentrationsgebieten näher zu studieren, haben wir Versuchsreihen mit konstanter Vanadatmenge ( $2,5 \text{ cm}^3$

$\frac{2}{3}$  molare Lösung), aber wechselnden HBr-Konzentration in Gegenwart von  $9 \text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure bei  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $30^\circ$  ausgeführt. Fig. 3 enthält die Ergebnisse in Form von Kurven. Soweit man aus den Kurven entnehmen kann, ist die Stelle des Maximums, in bezug auf die HBr-Konzentration, von der Temperatur kaum beeinflussbar. Der Auf- und Abstieg der Kurven dagegen wird um so steiler, je höher die Reaktionstemperatur wird. Stellt man Temperaturfaktoren durch Division der Konstanten

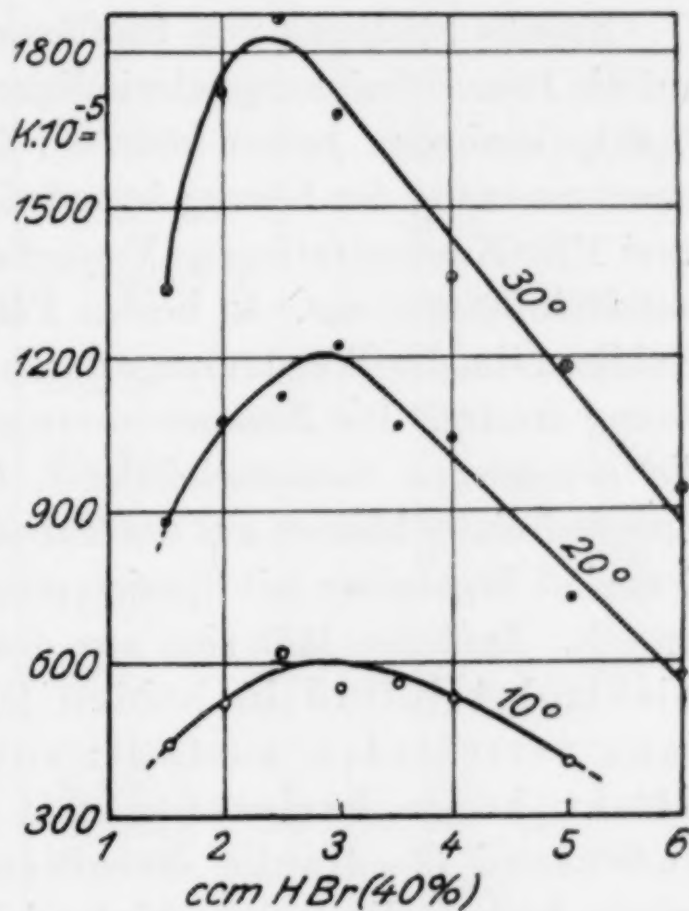


Fig. 3

gleicher HBr-Konzentrationen bei den verschiedenen Temperaturen untereinander her, so lassen sich keine Unterschiede in den Temperaturfaktoren für die beiden HBr-Konzentrationsgebiete der Kurven feststellen.

Trägt man bei unseren Vanadinsäurereduktionen mittels HBr keine Sorge für die dauernde Bromentfernung, so tritt eine Brombefreiung entweder überhaupt nicht ein, oder aber letztere kommt früher oder später zum Stillstand. Die ziemlich genaue monomolekulare Abhängigkeit der zeitlich ausgetriebenen Brommenge trifft nur dann zu, wenn das Brom von Anfang an dauernd abgeleitet wird (über die Rolle der Strömungsgeschwindigkeit bei der Brombefreiung vgl. zweite Mitteilung). Ersetzt man im Milieu die Schwefelsäure

durch konzentrierte Salzsäure, so hat man, wie Tabelle 1 lehrt, auch in diesem Fall eine Abnahme der Brombefreiungsgeschwindigkeit mit Zunahme an HBr.

Tabelle 1

Zusammensetzung: 3 cm<sup>3</sup>  $\frac{2}{3}$  molare NatriumvanadatLösung + x cm<sup>3</sup> HBr-Lösung (40%) + 15 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure (1,19) + (17 - x) cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.  $T = 20^{\circ}$

cm <sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure . . . . .	2	4	6	8	10	12
$K \cdot 10^{-5}$ . . . . .	369	300	220	170	154	146

#### 7. Einfluß von konzentrierten Elektrolyten auf die Brombefreiungsgeschwindigkeit im unteren und oberen HBr-Konzentrationsgebiet

Zwecks Studiums von Einflüssen, die konzentrierte Elektrolyte auf die Brombefreiungsgeschwindigkeit in Gegenwart von HBr-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemischen haben könnten, führten wir ohne sonst die Zusammensetzung der Lösung irgendwie zu ändern, Versuchsreihen mit zwei HBr-Konzentrationen (Versuche mit 2,5 und 7 cm<sup>3</sup> 40%-Bromwasserstoffsäure) aus. In beiden Fällen haben wir eine und dieselbe Kubikzentimeter-Wassermenge durch ein gleiches Volumen Elektrolytlösung ersetzt. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche sowie die gemessenen monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Brombefreiung können aus der Tabelle 2 entnommen werden. Außerdem sind Ergebnisse mit Spezialversuchen in Fig. 4 und 5 zusammengestellt. Zunächst läßt sich aus den Tabellen entnehmen, daß der Elektrolyteinfluß in beiden HBr-Konzentrationsgebieten ganz verschieden ausfällt: mit 7 cm<sup>3</sup> HBr-Lösung ist der Effekt kaum bemerkbar mit 2,5 cm<sup>3</sup>, dagegen ziemlich bedeutend (3—4fache Beschleunigung). Besonders zum Vorschein kommt dieser verschiedene Einfluß der Elektrolyte in den beiden HBr-Konzentrationsgebieten sobald wir mit Chloriden arbeiten, aber auch bei den Versuchen mit Sulfaten tritt er ganz deutlich zum Vorschein. Selbst die einwertigen Chloride wirken infolge des stark wirkenden Cl'-Effekts ziemlich stark beschleunigend auf den gemessenen Vorgang. Zwar beeinflußt das NaCl stärker als das NH<sub>4</sub>Cl, aber die Wirkungen von 4 n-Lösungen sind immer noch viel kleiner als diejenigen in Gegenwart zwei- und dreiwertiger Kationen. Unterschiede in den Effekten zwischen zwei- und dreiwertigen Chloriden lassen sich bei uns überhaupt nicht feststellen. Das LiCl (4 n-Lösung!) wirkt wie ein mehrwertiges Chlorid, was wir schon früher bei mehreren anderen Prozessen feststellen konnten.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> M. BOBTELSKY u. R. ROSOWSKAJA, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 346; M. BOBTELSKY, l. c. **190** (1930), 337.



Tabelle 2

Zusammensetzung: 3 cm<sup>3</sup> 2/3 molare NatriumvanadatLösung + x cm<sup>3</sup> 40%ige Bromwasserstoffsäure + 7 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure + 17,5 cm<sup>3</sup> y n-Salzlösung + (7,5—x) cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. T = 20°. V = 35 cm<sup>3</sup>.

Elektrolyt- lösung	Nor- mali- tät	K · 10 <sup>-5</sup> für		Elektrolyt- lösung	Nor- mali- tät	K · 10 <sup>-5</sup> für	
		2,5 cm <sup>3</sup> HBr	7 cm <sup>3</sup> HBr			2,5 cm <sup>3</sup> HBr	7 cm <sup>3</sup> HBr
H <sub>2</sub> O . . .	—	330	400	CrCl <sub>3</sub> . .	4	1075	507
NaCl . . .	4	809	421		2	592	
	2	676			1	552	
	1	449		FeCl <sub>3</sub> . .	4	1080	497
NH <sub>4</sub> Cl . .	4	646	286		2	738	
	2	513			1	647	
	1	440		HCl . . .	8	854	405
LiCl . . .	4	1077	507		6	870	
	2	743			4	870	397
	1	520			2	702	
MgCl <sub>2</sub> . .	4	1162	490		1	600	
	2	801		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	279	
	1	646			4	321	334
ZnCl <sub>2</sub> . .	8		1332		2	278	
	4	263	1215	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	4	769	
	2	301	816		2	634	
MnCl <sub>2</sub> . .	8	1452	766	Mg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	4	566	621
	6	1281			2	389	
	4	1145	515	ZnSO <sub>4</sub> . .	4	352	1247
	2	967			2	266	888
	1	861		MnSO <sub>4</sub> . .	4	1101	674
NiCl <sub>2</sub> . .	4	1109	550		2	743	
	2	665		NiSO <sub>4</sub> . .	4	857	625
	1	458			2	627	
CuCl <sub>2</sub> . .	4	1193		CuSO <sub>4</sub> . .	2	475	
	2	857		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2	735	
	1	535		Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4	764	
CoCl <sub>2</sub> . .	4	1128		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4	778	541
	2	776			2	614	
AlCl <sub>3</sub> . .	4	1020	493	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .	6	1256	621
	2	727			4	997	487
	1	537			2		475

Weniger deutlich treten die Unterschiede in den Wirkungen bei den Versuchen mit Sulfaten für beide HBr-Konzentrationsgebiete auf. Die Beschleunigung 4 n-Elektrolyte ist hier bei 2,5 HBr bedeutend kleiner als bei den Versuchen mit entsprechenden Chloriden. Andererseits beschleunigen die mehrwertigen Sulfate in Gegenwart von 7 cm<sup>3</sup> HBr schon die Reaktion um das 1 1/2fache. Der Effekt von Säuren ist auch bei den Versuchen mit 7 cm<sup>3</sup> HBr bedeutend kleiner als bei denjenigen mit 2,5 cm<sup>3</sup> HBr. Merkwürdig sind auch die Beeinflussungen, die durch die Anwesenheit von steigenden Mengen HCl erzielt werden: in Gegenwart von 7 cm<sup>3</sup> HBr ist der Effekt selbst bei Zugabe 8 n-HCl-Lösung gleich Null (vgl. Tabelle 2)

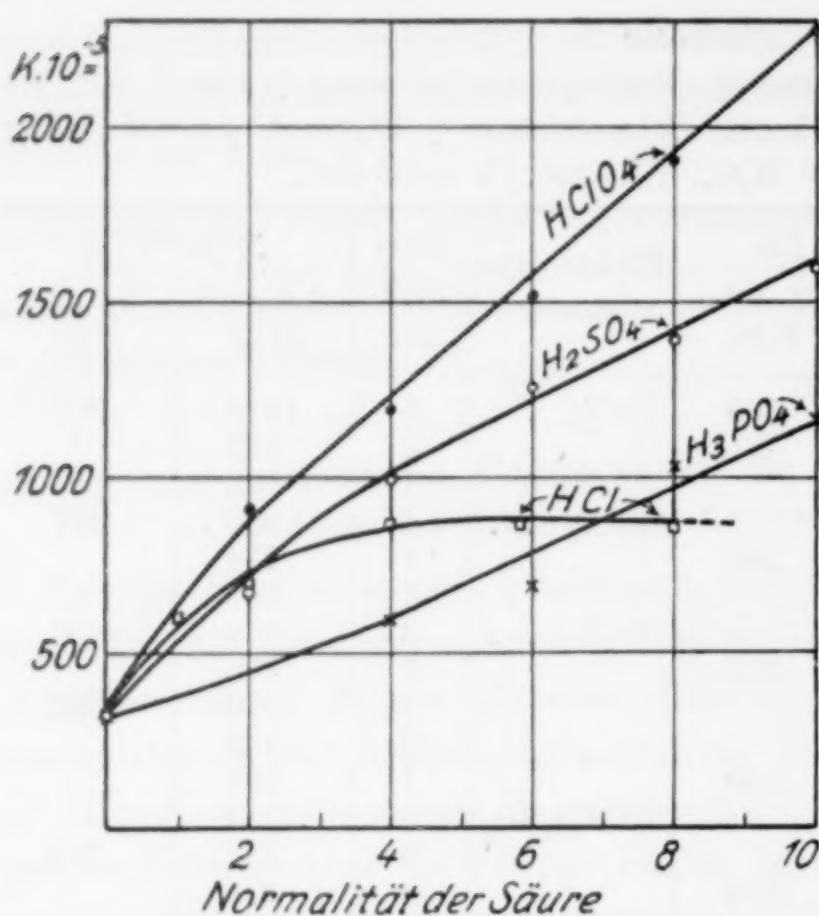


Fig. 4

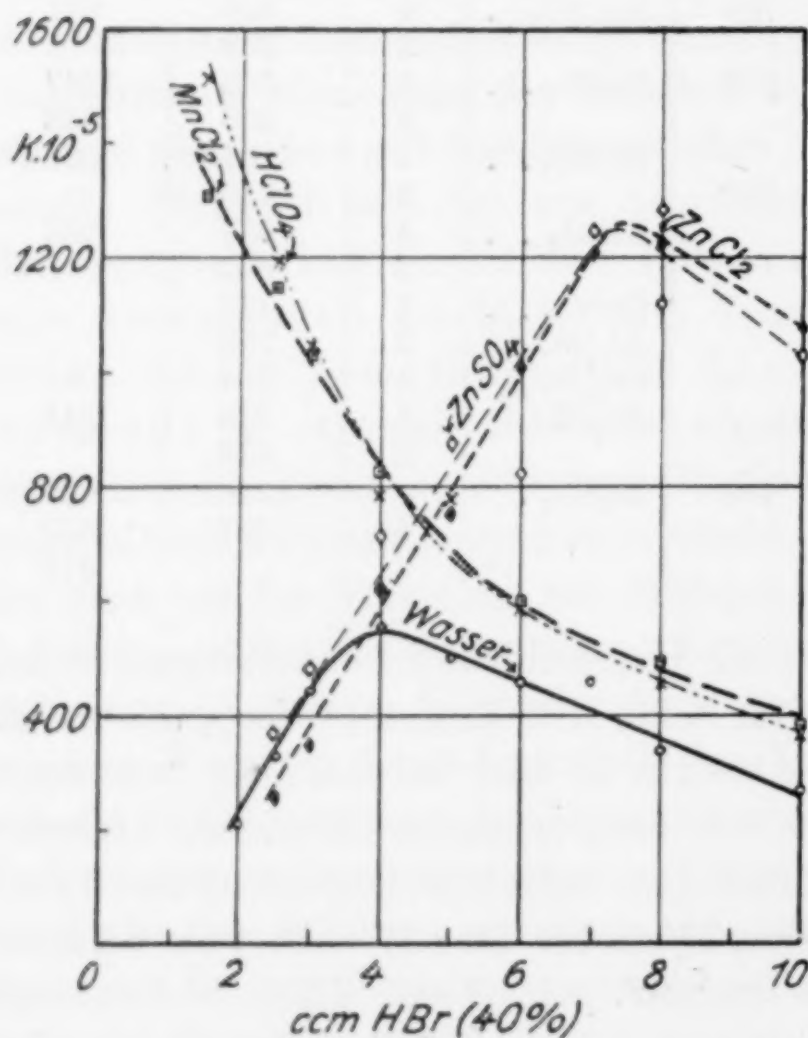


Fig. 5

in Gegenwart von 2,5 cm<sup>3</sup> HBr, dagegen erhält man eine Beschleunigung, die aber dann durch Zugabe weiterer Mengen HCl scheinbar unbeeinflusst bleibt.

Um die Wirkungen bei Zugabe steigender Mengen verschiedener Säuren zur schwefelsauren Lösung noch weiter zu verfolgen, haben wir einige Versuchsreihen folgender Zusammensetzung ausgeführt. 3 cm<sup>3</sup> Vanadatlösung ( $\frac{2}{3}$  molar) + 2,5 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoffsäure (40 %) + 7 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure + 5 cm<sup>3</sup> Wasser + 17,5 cm<sup>3</sup> x n-Säurelösung. Die Reaktionstemperatur war 20°. Die Normalitäten der Säuren sowie die erzielten monomolekularen Konstanten sind aus den Kurven der Fig. 4 zu entnehmen. Sehen wir von der Salzsäure, die eine Sonderstellung einnimmt, ab, so ergibt sich deutlich, daß die Effekte, die in Gegenwart der verschiedenen Säuren erzielt werden, um so höher liegen, je aus-

geprägter ihr Säurecharakter ist. Bei ein und derselben Säure nimmt der Effekt mit Zunahme an Säuremenge



annähernd geradlinig zu. Fig. 5 gibt weitere Versuchsreihen mit Zinksalzen sowie anderen Elektrolyten wieder. Bei einem Gesamtvolumen von  $35\text{ cm}^3$  wurden für jeden Versuch  $17,5\text{ cm}^3$  einer 4 n-Elektrolytlösung verwendet. Die Endnormalität der vier zur Untersuchung verwendeten Elektrolyte war also für jeden Fall annähernd = 2 normal. Das einzige, was bei jeder Versuchsreihe variiert wurde, war die HBr-Konzentration. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war:  $3\text{ cm}^3$  Vanadatlösung +  $7\text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure +  $17,5\text{ cm}^3$  4 n-Salzlösung +  $x\text{ cm}^3$  40%ige HBr-Lösung +  $(7,5 - x)\text{ cm}^3$  Wasser. Temperatur =  $20^\circ$ .

Wie die zwei Kurven mit  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{ZnCl}_2$  lehren, ist der Effekt, der durch die Gegenwart dieser Elektrolyte in einer wenigen als  $3\text{ cm}^3$  HBr-Lösung hervorgerufen wird, nur gering und ganz ordnungsgemäß. Steigern wir aber die HBr-Konzentration weiter, so nehmen merkwürdigerweise die Konstanten — von Schwankungen bei den Versuchen mit  $\text{ZnSO}_4$  abgesehen — geradlinig weiter zu. Sie sind der Zunahme an HBr direkt proportional. Das geht bis zu 7—8  $\text{cm}^3$  HBr, wo ein Maximum zu liegen scheint. Von nun an beginnt wiederum ein Fallen der Konstanten bei weiterer Steigerung der HBr-Mengen. Da die Zinksalze (Sulfat oder Chlorid), annähernd gleich wirken, so muß der wirkende Bestandteil das  $\text{Zn}^{++}$  sein. Fig. 5 enthält außerdem zwei Kurven mit  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{HClO}_4$ . Die Kurven fallen in beiden Fällen fast zusammen. Da  $\text{Mn}^{++}$  hier nur als Neutralion wirkt (vgl. Tabelle 2), so haben auch die H-Ionen keinen spezifischen Einfluß auf den untersuchten Prozeß. Während beide Elektrolyte im oberen HBr-Konzentrationsgebiet nur ganz schwach die Konstanten heben (im Vergleich mit der Wasserkurve), steigt der Effekt rasch in die Höhe sobald die HBr-Menge unter dem Maximum liegt und zwar wird der Elektrolyteffekt um so größer, je kleiner die HBr-Menge wird. Die Kurven mit  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{HClO}_4$  zeigen einige Analogie mit den Kurven mit 12 und  $15\text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure der Fig. 2, was auf einen Zusammenhang mit Wasserbindung hindeutet. Wie die Einflüsse bei hoher HBr-Konzentration dagegen belehren, dürfte hier die gemessene Reaktion von anderer Natur sein. Sie wird von der Änderung der Wasserbindung nur schwach beeinflußt. Eine weitere Vertiefung in das ganze Problem soll Gegenstand der zweiten Mitteilung sein.

#### Zusammenfassung

1. Die Reduktion von Vanadinsäure mit Hilfe von HBr ist eine Zeitreaktion, die in weiten Grenzen von der Gegenwart von konzen-

trierten Elektrolyten beeinflußt wird. In konzentrierteren schwefelsauren Lösungen erweist sich die Reduktionsgeschwindigkeit der Vanadinsäure ihrer Konzentration direkt proportional. Für die HBr-Konzentration ergibt sich eine solche Proportionalität nur bei Anwendung verdünnter HBr-Lösungen.

2. Bei konstanter HBr- sowie Vanadatmenge aber steigenden Schwefelsäurekonzentrationen hat man folgendes Bild der Schwefelsäurebeeinflussung: Bei  $>12 \text{ H}_2\text{O}$  auf  $1 \text{ H}_2\text{SO}_4$  kommt die Reaktion zum Stillstand. Bei  $10-5 \text{ H}_2\text{O}$  auf  $1 \text{ H}_2\text{SO}_4$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Abnahme der Wassermolekühlzahl direkt proportional. Bei  $<4 \text{ H}_2\text{O}$  auf  $1 \text{ H}_2\text{SO}_4$  werden die Ergebnisse unsicher, die Reaktionsgeschwindigkeit scheint aber von der Wasserabnahme nur wenig beeinflußt zu werden.

3. Der Einfluß zunehmender HBr-Mengen hängt von der Schwefelsäurekonzentration ab. In Lösungen von etwa  $6 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ H}_2\text{SO}_4$  hat man eine zunächst rapide, dann langsamere Abnahme der Brombefreiungsgeschwindigkeit mit Zunahme an HBr. In Lösungen von etwa  $9 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ H}_2\text{SO}_2$  dagegen hat man eine optimale HBr-Konzentration mit einem ausgesprochenem Maximum der Brombefreiungsgeschwindigkeit.

4. Die Stelle des Maximums wird von der Arbeitstemperatur kaum beeinflußt. Bei höherer Temperatur ist das Maximum stärker definiert als bei niederer. Die Temperaturfaktoren bleiben zu beiden Seiten des Maximums dieselben.

5. Die dauernde Bromentfernung aus dem Milieu ist grundlegende Voraussetzung für eine regelmäßige Brombefreiung und quantitativen Reaktionsablauf. Bleibt das befreite Brom in Lösung, so hört die weitere Brombefreiung früher oder später auf.

6. Ersetzt man die Schwefelsäure im Milieu durch konzentrierte Salzsäure, so läßt sich auch in diesem Fall eine Brombefreiung feststellen, die sich mit Zunahme an HBr verlangsamt.

7. Führt man Versuchsreihen mit  $2,5$  und  $7 \text{ cm}^3$   $40\%$ ige Bromwasserstoffsäure (unterhalb und oberhalb des Maximums) in schwefelsaurem Milieu aus, unter Zugabe gleicher Mengen von verschiedenen Salzlösungen, so erzielt man in Gegenwart von  $2,5 \text{ cm}^3$  Brom-



wasserstoffsäure bedeutende und typische Neutralsalzeffekte (3—4fache Beschleunigung). In Gegenwart von  $7\text{ cm}^3$  Bromwasserstoffsäure dagegen sind die Salzeffekte fast überall gleich Null. Das trifft besonders bei Versuchen mit Chloriden zu. Bei den Neutralsalzeffekten ergeben sich keine Unterschiede zwischen den zwei- und dreiwertigen Kationen. Das  $\text{Li}^+$  wirkt wie ein mehrwertiges Kation.

8. Ganz einzigartig in ihrer Wirkung sind die Zinksalze. Sie beeinflussen in Gegenwart von  $2,5\text{ cm}^3$   $\text{HBr}$  die Brombefreiungsgeschwindigkeit kaum, steigern sie dagegen in Gegenwart von  $7\text{ cm}^3$  auf das 3—4fache.

**Jerusalem**, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1931.

## Keto-enolautomerie als Polymorphiemodell

Von C. WEYGAND

Polymorphe Modifikationen der gleichen Substanz sollen identische Lösungen oder Schmelzen liefern, von Isomerem erwartet man, daß sie auch in isotropen Zuständen verschieden bleiben. Um in zweifelhaften Fällen den Isomeriebeweis zu führen, hat man an den Lösungen oder Schmelzen, die ausgehend von den verschiedenen festen Phasen einer strukturell einheitlichen Substanz erhältlich sind, irgendwelche Unterschiede nachzuweisen. Andererseits wird häufig ein Polymorphiebeweis<sup>1)</sup> als erbracht angesehen, wenn es zu zeigen gelingt, daß in Lösungen oder Schmelzen einer strukturell einheitlichen Substanz die verschiedenen festen Phasen im allgemeinen weiterwachsen (Impfwirkung) und daß metastabile feste Phasen durch bloße Berührung mit stabileren umgewandelt werden (Keimwirkung).

Beide Erscheinungen finden sich indessen ebenso wie bei Polymorphen auch bei Gleichgewichtsisomeren. Vor einiger Zeit hat K. SCHAUM<sup>2)</sup> kurz über Beobachtungen dieser Art am Acetyl-dibenzoylmethan berichtet, doch liegen die Verhältnisse komplizierter, als sie l. c. geschildert sind.

Das Acetyl-dibenzoylmethan-enol existiert in vier verschiedenen Formen, die Schmelzpunkte liegen bei 57°, 59°, 61° und 80°, die Stabilitätsfolge ist die gleiche. Für das Keto-enol stehen die Struktursymbole (I) und (II) zur Verfügung, jedes von beiden kann als cis- und trans-Form geschrieben werden. Äthylen-stereomerie ist indessen bei den innerkomplexe Enolate liefernden Keto-enolen auszuschließen. Ob die vier Enolformen auf beide Struktursymbole zu verteilen sind oder ob sie einem einzigen entsprechen, ist nicht sicher. Wahrscheinlicher ist das letztere, da sie in buchstabengetreuer Parallele zu den vier stabilsten *p'*-Methylchalkonformen<sup>3)</sup> mit den Schmelzpunkten 55°, 56°, 57° und 75° sich dem allgemeinen Polymorphensystem der Chal-

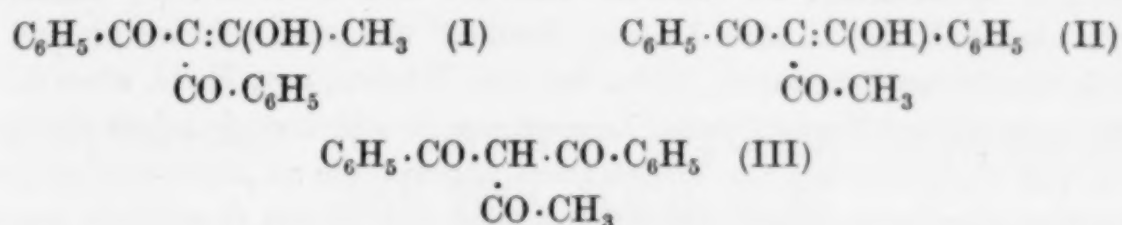
<sup>1)</sup> Vgl. besonders W. DUFRAISSE u. A. GILLET, Compt. rend. 183 (1926), 746; Ann. chim. phys. [10] 6 (1926), 295; 11 (1929), 5; ferner C. WEYGAND, Ber. 62 (1929), 562.

<sup>2)</sup> K. SCHAUM, Lieb. Ann. 462 (1928), 204.

<sup>3)</sup> C. WEYGAND u. H. BAUMGÄRTEL, Lieb. Ann. 469 (1929), 230.



kone zwanglos einfügen und das Keto-enol nach (II) in der Tat als  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Oxychalkon aufzufassen wäre. Die zwischen den vier Enolformen möglichen sechs Umwandlungsvorgänge



stellen also entweder sämtlich oder doch zum Teil Metamorphosen von polymorphen Modifikationen dar. Die vier zur absolut stabilen Triketoform (III) führenden Umwandlungen dagegen sind regelrechte, chemische Umlagerungen von Hylotropisomeren.

Alle insgesamt zehn Umwandlungsvorgänge verlaufen qualitativ und quantitativ völlig vergleichbar, obwohl man ihr Fortschreiten bei den sechs Enol-metamorphosen nur physikalisch, bei den vier Ketisierungen aber außerdem, mit Hilfe der Eisenchloridreaktion, jederzeit chemisch verfolgen kann. Es ist also nicht möglich, auf Grund der Keimwirkung aus einer Mannigfaltigkeit von Umwandlungen, die sich innerhalb einer Gruppe von teils im Isomerie- teils im Polymorphieverhältnis stehenden Formen vollziehen, die polymorphen Metamorphosen von den Isomerisationen abzusondern.

Ebensowenig gelingt dies mit Hilfe der Impfwirkung, denn die Schmelzen und geeignete Lösungen des Acetyl-dibenzoylmethans, gleichgültig von welcher der festen Phasen man ausgeht, lassen sich sowohl mit der Triketoform als auch mit dreien der vier Keto-enole beliebig animpfen.

Impfwirkung und Keimwirkung sind also ungeeignet, Polymorphismus und Isomerie experimentell gegeneinander abgrenzen zu helfen. Man könnte sonst ebensogut von einem „Polymorphiebeweis“ für anerkannte Isomere sprechen und das „Acetyl-dibenzoylmethan“ als eine pentamorphe Substanz bezeichnen.

An dem System Acetyl-dibenzoylmethan/Acetyl-dibenzoylmethan-Enol als Polymorphiemodell zeigt sich besonders deutlich, daß man, wie es K. SCHAUM seit langem gefordert hat, den Übergang zwischen Isomerie und Polymorphismus bei der Gleichgewichts-isomerie suchen muß.

#### Versuche<sup>1)</sup>

Da gewöhnliches Glas bekanntlich die Gleichgewichtseinstellung von alleotropen Modifikationen katalysiert, wurden keine Versuche über die Keimbildung

<sup>1)</sup> Vgl. C. WEYGAND, Lieb. Ann. 472 (1929), 173; C. W. u. W. GRÜNTZIG, Mikrochemie 10 (1931), 1.

in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung angestellt. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten wurden unter dem Mikroskop bei 22° gemessen.

Enol 57° erscheint in der Schmelze bei Z.-T. fast ausschließlich, in Gestalt sehr feinfaseriger Sphärolithe, ist offenbar mit der von K. SCHAUM<sup>1)</sup> beobachteten Enolform identisch. K.-G. etwa 1 u/sec. Enol 59° erscheint sehr selten und nur in vorsichtig bereiteten Schmelzen, bildet breitere Flächen aus, K.-G. etwa 0,5 u/sec. Enol 61° entsteht aus Enol 57° beim Lagern, um so schwerer, je reiner das Material ist. Die von K. SCHAUM<sup>2)</sup> als Triketoform angesprochene Modifikation ist nach den von ihm gegebenen Kennzeichen: Auftreten von klaren rhombisch begrenzten Flächen in der trüben Grundmasse, Auslöschungsschiefe, Wachstum nach der Diagonale mit dieser Phase identisch. Sie vermag in der freien Schmelze nur schwierig zu wachsen, Enol 80° erscheint niemals spontan in der Schmelze, jedoch manchmal beim Lagern in weniger stabilen Enolpräparaten. Identisch mit dem bei der Synthese nach L. CLAISEN<sup>3)</sup> anfallenden Material. Wächst oberhalb von 60° in breiten Nadeln, bei Z.-T. infolge des Blasenphänomens<sup>4)</sup> äußerst verwickelt. K.-G. etwa 0,8 u/sec. Ist anscheinend unbegrenzt haltbar (bisher 1½ Jahre). Die Triketoform erscheint niemals spontan in der freien Schmelze. Man schmilzt einen wachsenden 57°-Sphärolithen mit warmer Luft auf und hält bei 60°, vom ehemaligen Kristallisationszentrum strahlen äußerst feine Nadeln sternförmig aus, die Erscheinung zeigt deutlich, daß es sich nicht um das Erstarren einer im strengen Sinne einheitlichen Schmelze handelt, sondern vielmehr um die Abscheidung aus einer Lösung. Schmelzpunkt etwa 110° (unter teilweiser Enolisierung). K.-G. < 0,03 u/sec.

Die Enolformen ketisieren sich freiwillig bei Z.-T. um so schwerer, je stabiler sie sind, Enol 57° u. U. schon nach wenigen Stunden, Enol 80° erst kurz unterhalb seines Schmelzpunktes. Meistens führen die Ketisierungen im Lauf der Zeit zur Ausbildung einer klaren Umwandlungsgrenze. Diesseits ist die Eisenchloridreaktion negativ, jenseits positiv. Zur Prüfung sprengt man das Deckglas ab und läßt aus einer sehr feinen Kapillare alkoholische Eisen-3-chloridlösung ansaugen.

<sup>1)</sup> K. SCHAUM l. c.

<sup>2)</sup> K. SCHAUM l. c.

<sup>3)</sup> L. CLAISEN, Lieb. Ann. 277 (1893), 191; 291 (1896), 25.

<sup>4)</sup> C. WEYGAND, Ber. 62 (1929), 573.

*Leipzig, Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1932.



## Die Polythermen der ternären Systeme: $\text{CuCl}_2\text{-(LiCl)}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{NiCl}_2\text{-(LiCl)}_2\text{-H}_2\text{O}$

Von H. BENRATH

Mit 6 Figuren im Text

Anschließend an die erste Mitteilung über dieses Thema<sup>1)</sup> habe ich versucht, die Polythermen der Systeme, die neben Wasser und Lithiumchlorid je ein Chlorid von Kupfer, Nickel, Kobalt und Mangan enthalten, aufzustellen. Im folgenden sollen die beiden Systeme  $\text{CuCl}_2\text{-(LiCl)}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{NiCl}_2\text{-(LiCl)}_2\text{-H}_2\text{O}$  beschrieben werden; die anderen werden folgen.

### Die Polytherme $\text{LiCl-H}_2\text{O}$

Das Lithiumchlorid tritt zwischen 0 und 100° in drei Hydratstufen auf: wasserfrei, mit einem und mit 2 Molekülen Wasser. Wasserfreies Lithiumchlorid existiert oberhalb von 98°, wie BOGORODSKI<sup>2)</sup> und nach ihm HÜTTIG und REUSCHER<sup>3)</sup> nachgewiesen haben. Diese Beobachtungen stimmen mit den meinigen überein. Das Lithiumchlorid mit 1 Molekül Wasser ist bei mittlerer Temperatur beständig, das mit 2 Molekülen Wasser bei tiefer. Über den Umwandlungspunkt der beiden Salze weichen die Angaben voneinander ab. BOGORODSKI's Originalarbeiten waren mir nicht zugänglich; in den Referaten des Zentralblattes steht an zwei Stellen<sup>4)</sup> die Temperatur 21,5° als Umwandlungspunkt angegeben, an der dritten Stelle<sup>5)</sup> allerdings, wohl infolge eines Druckfehlers, 12,5°. Jedenfalls habe ich beobachtet, daß bei 17,5° das  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  sich vollständig in das großkristallisierte Salz  $\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  umsetzt, dessen Analyse in drei verschiedenen Proben ergab:

Ber.:  $\text{LiCl} = 54,05\%$ ; Gef.:  $\text{LiCl} = 52,68\%$ ,  $52,05\%$ ,  $52,73\%$ .

<sup>1)</sup> A. u. H. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 396.

<sup>2)</sup> A. BOGORODSKI, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges., chem. Teil **25** (1893), 319; **29** (1897), 179; Referate Zbl. **1893**, II, 910; **1894**, II, 515; **1897**, II, 176.

<sup>3)</sup> G. F. HÜTTIG u. F. REUSCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924), 155

<sup>4)</sup> A. BOGORODSKI, Chem. Zbl. **1893**, II, 910; **1897**, II, 176.

<sup>5)</sup> A. BOGORODSKI, Chem. Zbl. **1894**, II, 515.

Bei 20° blieb ein Gemisch von Bihydrat und Monohydrat 3 Wochen lang unter der gesättigten Lösung beständig, woraus man schließen muß, daß der Umwandlungspunkt dicht bei 20° liegt. Eine genaue Feststellung ist wegen der Überschreitungen, zu denen die leicht

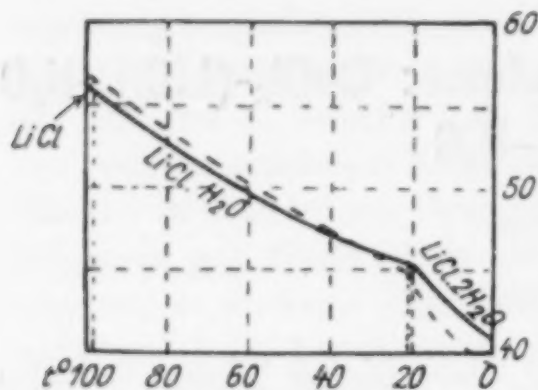


Fig. 1

löslichen Salze neigen, sehr schwer, doch dürfte die Temperatur von 20° das Richtige treffen.<sup>1)</sup> Tabelle 1 gibt die von mir gefundenen Löslichkeitswerte, Fig. 1, die sich aus diesen Werten ergebende Löslichkeitspolytherme. Die gestrichelte Linie zeigt die Daten von KREMERS<sup>2)</sup>, die HÜTTIG und REUSCHER<sup>3)</sup> übernommen haben. Der Löslichkeitswert bei 12,5°, den HÜTTIG angibt, ist falsch extrapoliert, es muß statt etwa 68 g LiCl auf 100 g H<sub>2</sub>O heißen: etwa 74 g LiCl auf 100 g H<sub>2</sub>O.

Tabelle 1

$t^{\circ}$	% LiCl auf 100 g Lösung	Bodenkörper	$t^{\circ}$	% LiCl auf 100 g Lösung	Bodenkörper
0	41,47	LiCl·2H <sub>2</sub> O	25	45,90	LiCl·H <sub>2</sub> O
0	40,51	"	50	48,18	"
13,3	43,07	"	70	51,04	"
17,5	44,48	"	80	52,88	"
17,5	44,61	"	90	54,21	"
20	45,28	LiCl·2H <sub>2</sub> O + LiCl·H <sub>2</sub> O	99,5	55,84	LiCl

#### Das System $\text{CuCl}_2-(\text{LiCl})_2-\text{H}_2\text{O}$

Die Zweisalzpunkte dieses Systems, die schon MEYERHOFFER<sup>4)</sup> bestimmt hat, stimmen mit den meinigen gut überein. Die Untersuchungen wurden bis 0° ausgedehnt und die vollständige Polytherme konstruiert. Tabelle 2 gibt die gefundenen Werte, Fig. 2a und 2b die aus ihnen konstruierte Löslichkeitspolytherme. Die Löslichkeitswerte des reinen Kupferchlorids stimmen mit den in den LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen<sup>5)</sup> gegebenen, auch mit den von FOOTE<sup>6)</sup> neuerdings bestimmten bei 0 und 25° gut überein. Es sind außer den drei

<sup>1)</sup> Während der Drucklegung dieser Arbeit habe ich die Arbeit von J. A. N. FRIEND u. A. TH. W. COLLEY (Soc. 1931, 3148—49) kennen gelernt, die den Umwandlungspunkt bei 18° gefunden haben.

<sup>2)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., I, 663.

<sup>3)</sup> G. F. HÜTTIG u. F. REUSCHER, l. c.

<sup>4)</sup> W. MEYERHOFFER, Sb. A. W. 101, IIb, 621; Monatsh. 13 (1893), 736.

<sup>5)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. I, 650.

<sup>6)</sup> H. W. FOOTE, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 665.



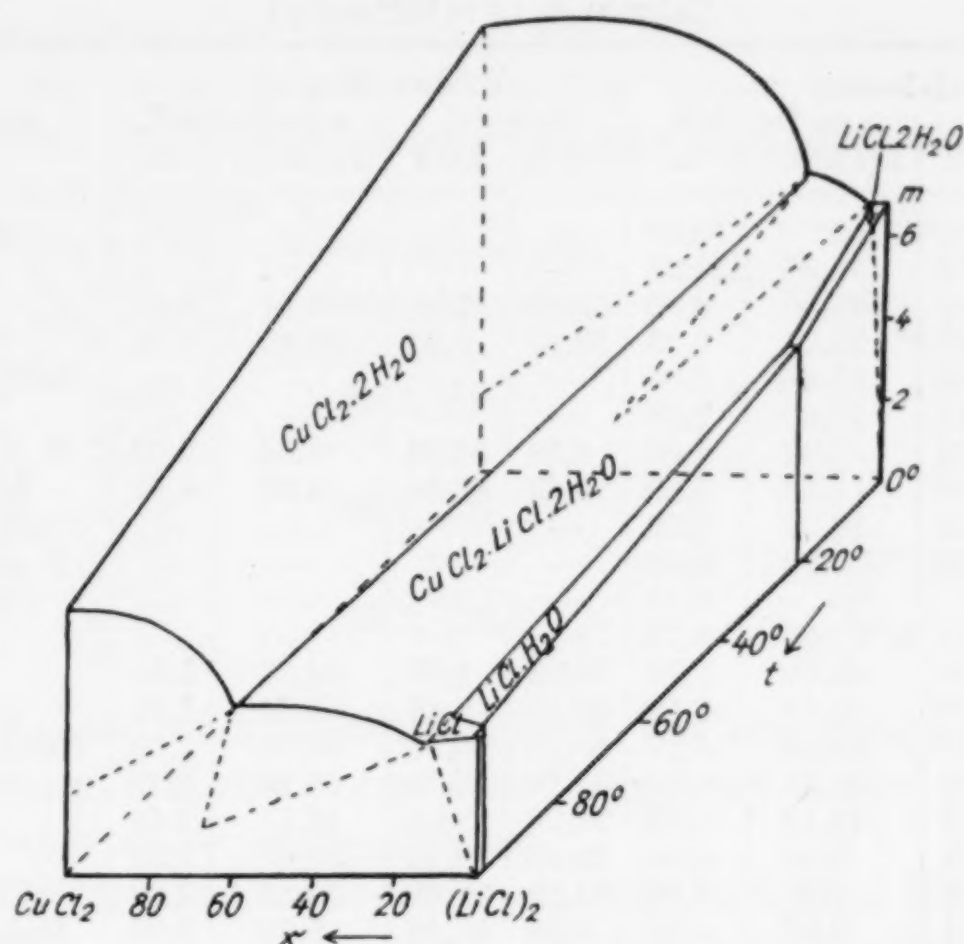


Fig. 2a

Lithiumchloridhydraten nur das Kupferchlorid mit 2 Molekülen Wasser und ein Doppelsalz beständig, dessen Formel, wie schon MEYERHOFFER angibt,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist, dessen Farbe ich aber eher kaffeebraun nennen möchte als granatroten. In Tabelle 2 ist es mit D bezeichnet.

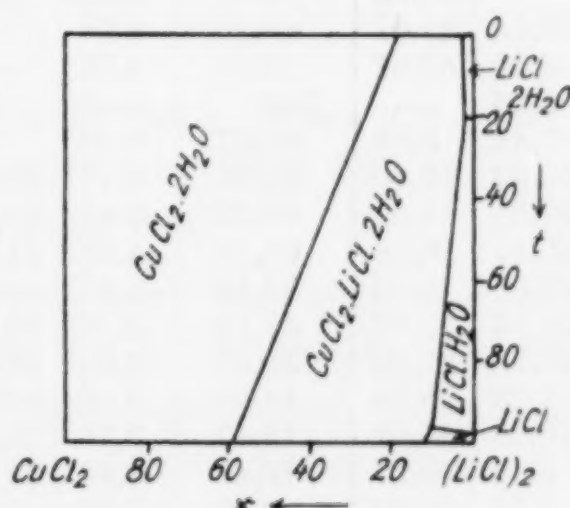


Fig. 2b

Tabelle 2

$t^\circ$	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-% $\text{CuCl}_2$	Gew.-% $\text{LiCl}$	x-m-Darstell. $x(\text{CuCl}_2)$	m	Gew.-% $\text{CuCl}_2$	Gew.-% $\text{LiCl}$	x-m-Darstell. $x(\text{CuCl}_2)$	m	
0	40,85	—	100	10,82	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	32,33	5,78	77,84	11,15	—	—	—	—	"
	18,97	15,69	43,24	11,14	—	—	—	—	"
	11,22	29,55	19,33	7,62	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}$
	9,14	31,10	15,64	7,64	—	—	—	—	D
	3,92	36,03	6,41	7,34	—	—	—	—	"
	2,08	38,77	3,28	6,96	—	—	—	—	D + $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	—	40,51	0	6,92	—	—	—	—	$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
16	15,46	27,84	25,92	7,11	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}$
	1,42	43,45	2,02	5,86	—	—	—	—	D + $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$t^{\circ}$	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-% $\text{CuCl}_2$	$\text{LiCl}$	x-m-Darstell. $x(\text{CuCl}_2)$	m	Gew.-% $\text{CuCl}_2$	$\text{LiCl}$	x-m-Darstell. $x(\text{CuCl}_2)$	m	
19	42,67	—	100	10,05	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	33,46	6,44	76,60	10,28	—	—	—	—	"
	21,32	16,08	45,50	9,99	53,59	7,08	82,64	4,53	"
	18,78	18,59	38,77	9,73	59,65	5,92	86,40	3,73	"
	16,06	27,58	26,86	7,04	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}$
	11,29	31,15	18,60	7,08	—	—	—	—	D
	1,39	44,22	1,94	5,68	6,18	55,60	6,54	3,03	$\text{D} + \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	0,90	44,55	1,26	5,69	0,63	48,46	0,82	4,91	$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
40	22,69	25,03	36,37	6,26	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}$
	2,41	45,70	3,22	5,18	—	—	—	—	$\text{D} + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
50	46,05	—	100	8,76	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	37,39	6,65	77,95	8,72	—	—	—	—	"
	26,97	16,69	49,87	7,78	70,93	2,69	94,27	2,62	"
	25,17	21,49	42,46	6,72	60,45	7,43	83,66	3,31	"
	25,54	24,20	39,95	5,87	50,95	20,70	60,78	2,53	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}$
	24,65	24,80	38,53	5,90	43,26	22,33	54,96	3,27	D
	8,98	37,43	13,14	5,86	34,20	28,99	42,17	3,43	"
	6,68	40,21	9,49	5,64	29,46	32,10	36,65	3,57	"
50	3,22	46,01	4,22	4,98	34,22	32,60	39,83	2,88	"
	3,06	46,51	3,98	4,91	5,28	56,58	5,56	3,00	$\text{D} + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	1,09	47,50	1,43	5,03	0,89	51,57	1,07	4,30	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	—	48,18	0	5,08	—	—	—	—	"
	33,13	21,67	49,10	5,01	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}$
	5,39	43,81	6,51	4,58	—	—	—	—	$\text{D} + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	53,66	—	100	6,45	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	47,88	5,04	85,67	6,30	—	—	—	—	"
99	40,62	12,60	67,00	5,77	73,63	2,09	95,70	2,35	"
	39,59	14,51	63,22	5,48	70,65	3,50	93,65	2,56	"
	40,31	16,16	61,15	4,93	61,41	8,18	82,48	3,05	"
	42,03	18,30	59,10	4,17	—	—	—	—	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}$
	31,13	25,82	43,18	4,46	53,97	22,22	60,47	1,99	D
	27,78	27,80	38,63	4,61	54,42	22,91	59,94	1,87	"
	12,23	45,38	14,53	3,76	31,81	35,32	36,23	2,80	"
	10,61	46,91	12,47	3,73	50,48	26,33	54,70	1,89	"
	9,18	49,77	10,42	3,48	19,17	64,62	15,77	1,00	$\text{D} + \text{LiCl}$
	8,78	50,06	9,95	3,49	2,59	84,88	1,88	0,68	$\text{LiCl}$
	7,69	50,68	8,73	3,53	4,18	72,25	3,52	1,48	"
	—	55,84	0	3,72	—	—	—	—	"

Das System  $\text{NiCl}_2-(\text{LiCl})_2-\text{H}_2\text{O}$ 

Die Polytherme des Nickelchlorids mußte neu aufgestellt werden, da die Angaben der LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen<sup>1)</sup> nichts über die Bodenkörper aussagen. Die Löslichkeitsangaben (nach ÉTARD) stimmen aber mit meinen Befunden überein. Neuere Bestimmungen liegen nur vor für  $0^{\circ}$ <sup>2)</sup> und  $25^{\circ}$ <sup>3)</sup>, die sich gut in die Polytherme einfügen. Tabelle 3 gibt die gefundenen Werte, Fig. 3 die auf Grund dieser Werte aufgestellte Polytherme.

<sup>1)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., I, 676.

<sup>2)</sup> H. W. FOOTE, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 664.

<sup>3)</sup> Y. OSAKA u. T. YAGINUMA, Z. phys. Chem. 130 (1927), 480.



Es existieren also zwischen 0 und 100° 3 Hydrate des Nickelchlorids, das bekannte mit 6 Molekülen Wasser, eines mit 4 Molekülen Wasser, das im Mikroskop grüne, sehr regelmäßige Tafeln zeigt,

Tabelle 3

$t^{\circ}$	% $\text{NiCl}_2$ auf 100 g Lösung	Bodenkörper
0	34,08	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
17,5	37,07	"
25	39,58	"
40,5	42,20	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
50	43,17	"
60	44,84	"
75	46,32	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
99,5	46,71	"

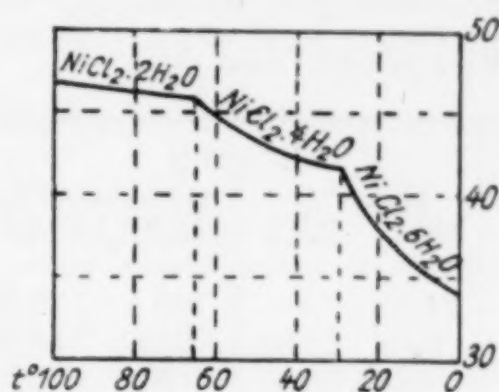


Fig. 3

und ein Hydrat mit 2 Molekülen Wasser, das sehr klein kristallisiert in gelbgrünen Stäbchen. Aus dem Verlauf der Kurve wurden die Umwandlungspunkte extrapoliert zu

etwa 29° für die Umwandlung von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 „ 64° „ „ „ „ „  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  „  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Außer den 6 Hydraten der einfachen Salze sind noch drei Doppelsalze beständig:

$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  von Temperaturen unter 0° bis etwa 23°,

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zwischen etwa 23° und etwa 60°,

$\text{NiCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oberhalb von etwa 60°.

Alle drei Salze sind sehr klein kristallisiert und nur unter dem Mikroskop voneinander zu unterscheiden.  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in gelben Plättchen, es ist sehr hygroskopisch und deshalb unbeständig, ebenso wie  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das in gelbgrünen, ganz feinen Nadeln ausfällt, die zu Büscheln verwachsen sind. Beide Salze sind von der Mutterlauge nicht zu trennen. Beständiger ist  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das dem Kupferdoppelsalz analoge Nickeldoppelsalz, das in orangegelben Schuppen ziemlich groß kristallisiert. Die Zusammensetzung der Salze wurde in der Hauptsache auf Grund der Restmethode bestimmt. In der Literatur findet sich nur ein Doppelsalz beschrieben, für das die Formel  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  von CHASSEVANT<sup>1)</sup> aufgestellt wurde. Vermutlich hat dieser Forscher auf präparativem Wege ein Gemisch des Doppelsalzes  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten, was, wie man aus Fig. 4a sieht, leicht möglich ist. Die Analyse könnte dann etwa zu der angegebenen Formel führen. Daß ein Gemisch vorliegt, ist schwer zu erkennen, denn beide Salze

<sup>1)</sup> A. CHASSEVANT, Compt. rend. 115 (1892), 113; Chem. Zbl. 1892, II, 393.

kristallisieren in gelbgrünen Stäbchen bzw. Nadeln, was mit CHASSE-VANT's Beobachtung übereinstimmt. Die Abgrenzung der Doppelsalzfelder wie auch der Hydratfelder voneinander ist wegen der Überschreitungen schwierig. Nachstehend die Ergebnisse in Tabelle 4 und in Fig. 4a und 4b.

Tabelle 4

$t^{\circ}$	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-% $\text{NiCl}_2$	$\text{LiCl}$	x-m-Darstell. $x(\text{NiCl}_2)$	m	Gew.-% $\text{NiCl}_2$	$\text{LiCl}$	x-m-Darstell. $x(\text{NiCl}_2)$	m	
0	34,08	—	100	13,92	—	—	—	—	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	9,08	22,64	20,80	11,26	46,84	3,31	90,20	6,91	"
	4,83	30,57	9,37	9,03	43,20	10,68	72,80	5,60	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	3,98	32,10	7,49	8,67	23,18	21,83	40,97	7,05	"
	3,14	33,58	5,76	8,36	16,46	26,20	29,13	7,31	"
	2,55	36,11	4,42	7,64	—	—	—	—	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{D}_{10}$
	2,35	36,38	4,06	7,60	11,28	35,37	17,25	6,38	"
	0,38	40,42	0,62	6,86	9,52	41,27	13,13	4,88	$\text{D}_{10} + \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	—	40,51	0	6,92	—	—	—	—	$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
17,5	37,07	—	100	12,22	—	—	—	—	$\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	20,56	14,69	47,77	10,84	—	—	—	—	"
	15,99	19,73	34,63	10,20	44,10	5,36	84,33	6,46	"
	18,49	17,65	40,67	10,12	41,12	9,03	74,80	6,53	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	13,64	22,04	28,78	9,78	31,90	14,06	59,75	7,29	"
	9,32	26,65	18,65	9,21	47,34	8,05	79,38	5,38	"
	5,01	33,00	9,04	8,05	46,06	10,11	74,82	5,14	"
	3,84	36,83	6,38	7,11	16,11	33,10	24,13	5,48	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $+ \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	2,33	38,78	3,78	6,88	7,16	37,46	11,13	6,19	$\text{D}_{10}$
	0,40	43,97	0,58	5,93	11,28	40,33	15,47	4,78	"
	0,34	42,16	0,52	6,36	16,92	37,75	22,70	4,38	"
	0,28	42,65	0,42	6,28	12,17	38,57	17,11	4,99	"
	—	44,61	0	5,85	—	52,73	0	4,22	$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	3,56	37,00	5,92	7,12	15,82	32,28	24,28	5,74	$\text{D}_{10} + \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	2,56	38,11	4,22	7,02	6,47	37,67	10,12	6,28	$\text{D}_{10}$
25	39,58	—	100	11,00	—	—	—	—	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	33,56	4,94	81,58	10,78	57,20	0,65	98,10	6,38	"
	26,79	10,58	62,28	10,50	51,48	1,33	96,10	6,34	"
	27,55	10,43	63,25	10,25	48,81	4,91	86,70	5,90	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	21,74	15,49	48,02	10,00	57,20	3,47	91,60	4,53	"
	17,12	19,52	36,45	9,71	53,44	5,34	86,70	4,82	"
	13,21	23,41	27,00	9,32	—	—	—	—	"
	10,12	26,90	19,75	8,86	56,57	4,42	89,43	4,44	"
	6,98	30,96	12,84	8,23	—	—	—	—	"
	6,36	32,33	11,41	7,92	55,85	6,40	85,20	4,14	"
	4,43	35,95	7,46	7,22	35,18	20,77	52,60	4,74	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	3,53	37,14	5,85	7,08	36,81	20,46	54,07	4,52	"
	3,46	37,56	5,56	6,82	68,13	4,33	91,20	2,65	"
	3,18	37,85	5,21	6,95	17,06	30,85	26,57	5,85	"
	3,11	38,17	5,06	6,88	16,56	35,57	23,38	4,87	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}_4$
	2,46	38,93	3,97	6,80	14,72	36,66	20,78	4,95	$\text{D}_4$
	0,50	42,92	0,75	6,16	21,10	36,12	27,60	4,03	"
	0,40	43,53	0,60	6,02	24,70	34,74	31,82	3,75	"
	0,21	45,17	0,31	5,68	4,21	59,93	4,40	2,70	$\text{D}_4 + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	—	45,90	0	5,55	—	—	—	—	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
30	3,73	37,28	6,15	7,00	—	—	—	—	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}_4?$
	1,28	40,85	2,01	6,54	4,85	39,90	7,36	6,04	$\text{D}_4$



Tabelle 4 (Fortsetzung)

$t^{\circ}$	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-% $\text{NiCl}_2$	$\text{LiCl}$	x-m-Darstell. $x(\text{NiCl}_2)$	m	Gew.-% $\text{NiCl}_2$	$\text{LiCl}$	x-m-Darstell. $x(\text{NiCl}_2)$	m	
35	3,72	37,66	6,06	6,88	18,45	31,41	27,76	5,42	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}_4?$
40,5	42,20	—	100	9,86	—	—	—	—	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	39,70	1,89	93,20	9,87	52,18	0,91	97,38	6,31	„
	29,00	10,69	63,86	9,57	—	—	—	—	„
	18,43	19,96	37,63	9,06	—	—	—	—	„
	17,78	20,59	36,07	9,00	47,52	7,30	80,95	5,55	„
	12,92	25,77	24,70	8,44	—	—	—	—	„
	11,73	27,10	22,07	8,29	—	—	—	—	„
	10,91	28,20	20,20	8,12	55,80	4,40	89,25	4,58	„
	10,31	29,00	18,85	8,00	41,87	15,07	64,46	4,77	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	5,62	34,57	9,62	7,37	36,44	19,62	54,85	4,76	„
	3,43	38,13	5,56	6,82	44,90	16,52	64,00	3,96	„
	0,30	46,03	0,42	5,46	13,21	40,84	17,45	4,38	$\text{D}_4$
	—	47,27	0	5,27	—	—	—	—	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}^{1)}$
50	43,17	—	100	9,48	—	—	—	—	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	41,53	1,40	95,10	9,42	—	—	—	—	„
	40,20	2,38	91,70	9,44	60,33	0,20	99,50	4,69	„
	35,05	6,60	77,61	9,30	53,22	2,30	93,78	5,64	„
	27,69	12,70	58,71	9,12	50,33	5,17	86,39	5,51	„
	22,43	17,38	45,74	8,84	60,31	1,79	95,65	4,33	„
	21,66	18,22	43,77	8,74	46,95	7,36	80,67	5,66	„
	18,25	21,61	35,58	8,44	55,14	4,16	89,63	4,76	„
	29,44	12,78	60,08	8,49	59,06	4,99	88,47	3,88	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (metastabil)
	15,12	24,60	28,66	8,23	57,75	7,87	82,73	3,55	„
	14,01	25,30	26,58	8,30	42,51	14,08	66,38	4,88	„
	10,97	28,39	20,19	8,04	—	—	—	—	„
	3,87	37,72	6,28	6,83	—	—	—	—	„
	3,29	38,55	5,29	6,73	33,64	22,89	49,02	4,56	„
	2,84	40,24	4,41	6,37	27,56	26,99	40,07	4,75	„
	3,59	39,17	5,66	6,50	4,00	39,17	6,25	6,41	$\text{D}_4$
	1,11	43,36	1,55	5,94	13,62	39,20	18,53	4,62	„
	0,61	44,97	0,88	5,66	4,17	43,63	5,89	5,31	„
	0,26	48,11	0,35	4,94	1,37	49,03	1,79	4,68	$\text{D}_4 + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	—	48,18	0	5,08	—	—	—	—	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
60	44,84	—	100	8,84	—	—	—	—	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	41,47	2,30	92,18	9,00	55,96	0,93	97,50	5,41	„
	30,75	11,50	63,60	8,60	48,14	5,49	85,15	5,90	„
	25,63	15,78	51,48	8,47	56,77	6,42	85,26	3,98	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	10,57	29,00	19,25	7,92	52,58	11,00	75,75	3,78	„
	2,98	40,71	4,56	6,22	36,91	26,62	47,53	3,38	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2$
	1,65	43,34	2,43	5,83	30,78	32,00	38,63	3,36	$\text{D}_2$
	0,81	45,18	1,15	5,56	12,74	41,19	16,82	4,38	$\text{D}_4$
	0,30	48,96	0,39	4,86	—	—	—	—	$\text{D}_4 + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	—	49,61	0	4,80	—	—	—	—	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}^{1)}$
75	46,32	—	100	8,37	—	—	—	—	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	40,83	4,20	86,40	8,61	—	—	—	—	„
	6,31	34,97	10,56	7,07	38,76	19,14	56,96	4,45	„
	3,59	40,72	5,46	6,09	30,55	31,20	39,03	3,52	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2$
	0,69	49,84	0,89	4,64	12,46	44,21	15,55	3,80	$\text{D}_2$
	0,26	51,75	0,33	4,36	6,11	53,28	6,98	3,34	$\text{D}_2 + \text{LiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	—	51,96	0	4,36	—	—	—	—	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}^{1)}$

1) Extrapoliert.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$t^{\circ}$	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	Gew.-%		x-m-Darstell.		Gew.-%		x-m-Darstell.		
	NiCl <sub>2</sub>	LiCl	x(NiCl <sub>2</sub> )	m	NiCl <sub>2</sub>	LiCl	x(NiCl <sub>2</sub> )	m	
99,5	46,71	—	100	8,22	—	—	—	—	NiCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
	36,30	8,97	72,52	7,88	61,27	4,18	90,57	3,68	„
	28,85	14,49	56,57	8,00	53,90	7,26	82,93	4,30	„
	14,86	26,71	26,69	7,56	55,74	10,23	78,08	3,43	„
	8,49	34,24	13,98	6,78	37,93	20,45	54,80	4,33	„
	5,90	39,17	8,98	6,01	27,38	27,57	39,37	4,66	„
	5,25	40,58	7,80	5,80	40,00	27,77	48,51	2,81	NiCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O + D <sub>2</sub>
	1,42	48,66	1,88	4,74	48,83	26,53	54,61	1,99	D <sub>2</sub>
	0,72	54,66	0,86	3,81	48,55	27,72	53,39	1,88	„
	0,63	54,46	0,75	3,85	—	—	—	—	„
	0,55	55,50	0,65	3,70	5,92	76,61	4,81	1,02	D <sub>2</sub> + LiCl
	—	55,84	0	3,72	—	—	—	—	LiCl

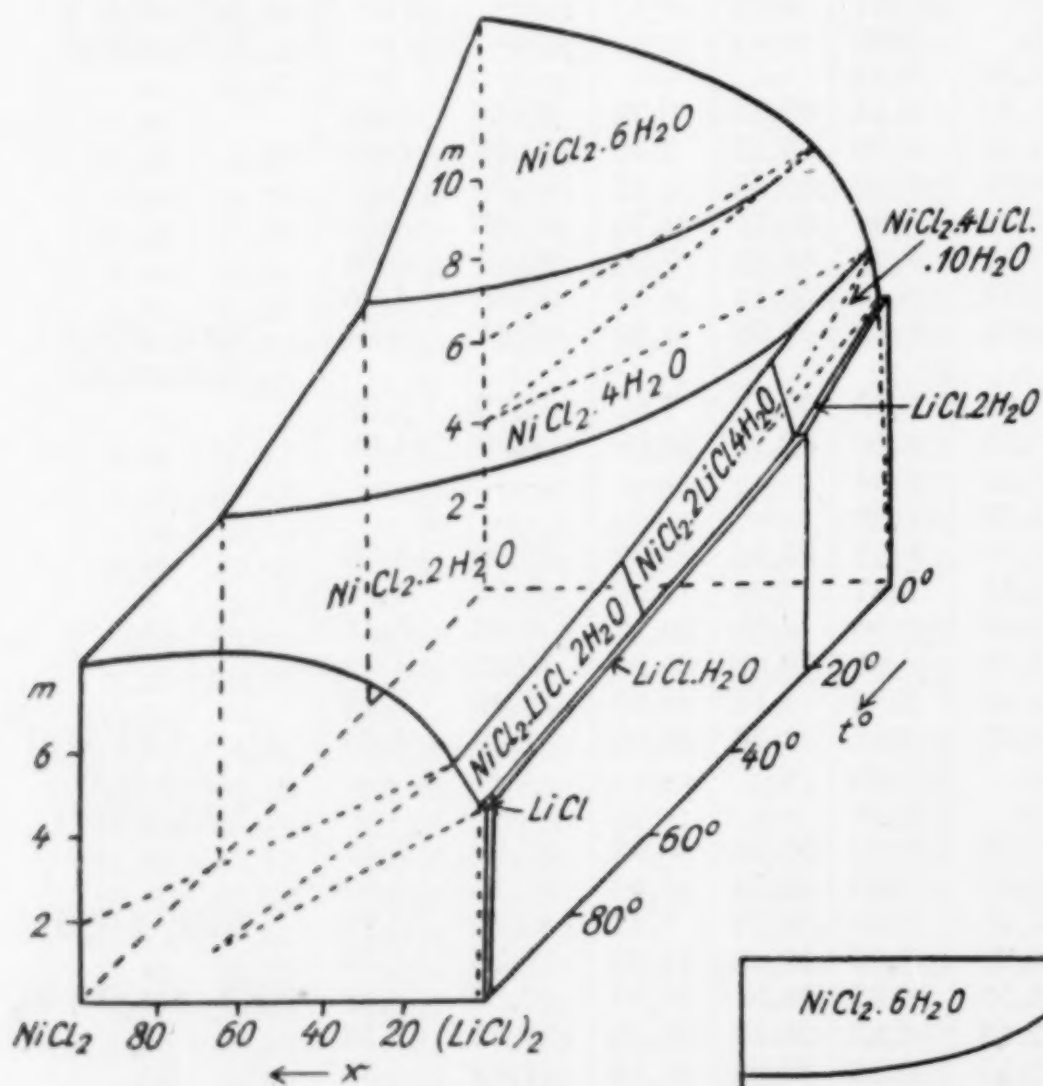


Fig. 4a

Aachen, Anorganisches  
und elektrochemisches Laborato-  
rium der Technischen Hoch-  
schule.

Bei der Redaktion eingegangen  
am 28. Februar 1932.

Abkürzungen:

D<sub>10</sub> = NiCl<sub>2</sub>·4LiCl·  
10H<sub>2</sub>O;

D<sub>4</sub> = NiCl<sub>2</sub>·2LiCl·  
4H<sub>2</sub>O;

D<sub>2</sub> = NiCl<sub>2</sub>·LiCl·  
2H<sub>2</sub>O.

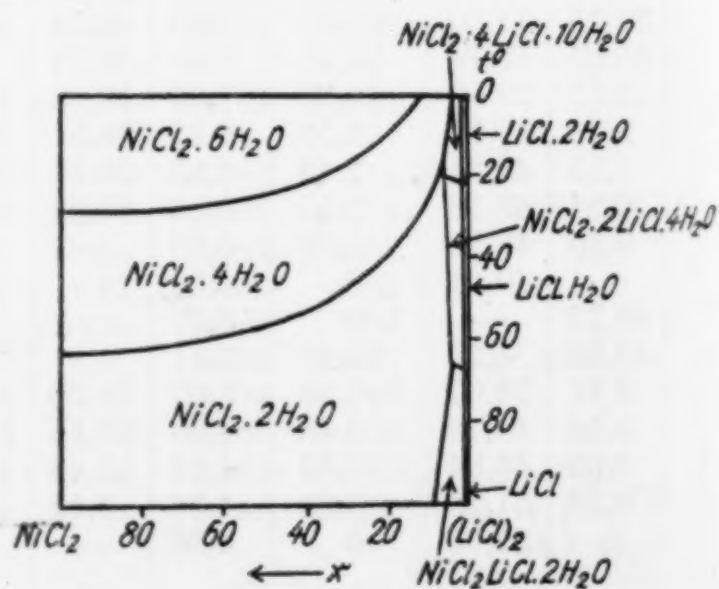


Fig. 4b



## Die Bildungsweise der Kobaltitmodifikation des Rinmangrüns

Von J. ARVID HEDVALL und TAGE NILSSON

Im Jahre 1780 veröffentlichte der schwedische Chemiker und Metallurge SVEN RINMAN<sup>1)</sup> eine Beschreibung über den nach ihm genannten Farbkörper. Dieser Stoff wird noch immer in der Lötrohranalyse als Reaktion auf Zink oder Zinkverbindungen benutzt. Erst 1914 wurde von dem einen von uns die chemische Art dieser Substanz festgestellt.<sup>2)</sup> Durch Erhitzen von  $\text{CoO}$  und  $\text{ZnO}$  auf  $1100^\circ$  oder ihrer Verbindungen, die beim Erhitzen in Oxyde übergehen, wurden analysierbare Produkte erhalten, die als feste Lösungen der beiden Oxyde aufgefaßt werden mußten. Sie waren ausnahmslos frei von dreiwertigem Kobalt. Etwas später<sup>3)</sup> konnte auch gezeigt werden, daß die grünen Reaktionsprodukte schon von etwa  $800^\circ$  an mit bedeutender Geschwindigkeit gebildet wurden. Auch in dieser Arbeit wurden aber die Erhitzungen erst über  $1000^\circ$  abgebrochen, und die Produkte enthielten kein dreiwertiges Co.

Mit Hilfe röntgenanalytischer Methoden wurde es später NATTA und PASSERINI<sup>4)</sup> möglich, diese Ergebnisse zu bestätigen. Sie konnten aber außerdem noch nachweisen, daß es zwei verschiedene Sorten von Rinmangrün gibt. Über etwa  $1000^\circ$  existieren die genannten festen Lösungen der zweiwertigen Oxyde. Wenn aber die Komponenten in der Form von sauerstoffreichen Verbindungen vorliegen und in oxydierender Atmosphäre erhitzt werden, so kann unter  $1000^\circ$  auch ein Kobaltit von der Formel  $\text{ZnO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  gebildet werden. Wie aus der Formel erhellt, ist dieses Kobaltit als ein Spinell aufzufassen, und die Spinellstruktur wurde auch von NATTA, STRADA<sup>5)</sup> und PASSERINI<sup>4)</sup> und von HOLGERSSON<sup>6)</sup> röntgenographisch sichergestellt.

<sup>1)</sup> SVEN RINMAN, K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1780, 163.

<sup>2)</sup> J. A. HEDVALL, Ber. 45 (1912), 2095; Z. anorg. Chem. 86 (1914), 201.

<sup>3)</sup> J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 71.

<sup>4)</sup> G. NATTA u. L. PASSERINI, Gazz. chim. Ital. 59 (1929), 620.

<sup>5)</sup> G. NATTA u. M. STRADA, Gazz. chim. Ital. 58 (1928), 419.

<sup>6)</sup> S. HOLGERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 384.

Von diesen Forschern wurde der betreffende Spinell durch Erhitzen der als Lösungen gemischten Nitrats zwischen 800° und etwa 1000° hergestellt. Aus den Arbeiten geht aber nicht hervor, wie sie sich die Bildung des Kobaltits vorstellen. Sie haben die Angaben über die Existenzbedingungen der Kobaltoxyde berichtigt. NATTA und STRADA wiesen nach, daß  $\text{Co}_2\text{O}_3$  beim Erhitzen an der Luft über 265° nicht existenzfähig ist. Darüber wird beim gewöhnlichen Druck  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gebildet. Zu ähnlichen Resultaten sind auch HÜTTIG und KASSLER<sup>1)</sup> gekommen, und HOLGERSSON wies nach<sup>2)</sup>, daß die meisten Literaturanweise zur Herstellung von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  nicht zum Ziel führen. Unter solchen Umständen scheint es ausgeschlossen, daß die genannten Forscher mit einer Kobaltitbildung aus  $\text{ZnO}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  von rein additiver Art zu rechnen haben.

Aus früheren Erfahrungen über Platzwechselreaktionen<sup>3)</sup> schien es uns von vornherein wahrscheinlich, daß auch die Kobaltitbildung nach diesem Reaktionstyp sich vollzieht und zwar nach der Gleichung:  $\text{ZnO} + \text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{ZnO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ , wobei in Übereinstimmung mit den erwähnten Befunden angenommen wurde, daß das aus dem Kobaltnitrat hergestellte  $\text{Co}_2\text{O}_3$  schon bei etwa 300° sich in  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  umwandelt. Die experimentellen Belege für die Richtigkeit dieser Auffassung werden hier mitgeteilt.

Folgende Präparate wurden hergestellt bzw. geprüft.

Zinkoxyd. Kahlbaum's „zur Analyse mit Garantieschein“; Gewichtskonstanz beim Erhitzen in Luft oder  $\text{O}_2$  festgestellt.

Kobaltoxyd,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Durch Erhitzen von Kobaltnitrat hergestellt. Da die Erhitzungsversuche im folgenden mit diesem Präparat in  $\text{O}_2$  geschehen sollten, so wurde das Kobaltnitrat bei steigender Temperatur im trockenen  $\text{O}_2$  erhitzt und nach und nach auf einen Nitratgehalt und Superoxydsauerstoff geprüft. Bei etwa 225° wurde die Entwicklung der nitrosen Gase ziemlich lebhaft, bis die Masse erstarrte. Das weitere Erhitzen wurde nach dem folgenden Schema ausgeführt. Bei jeder Versuchstemperatur wurde jedesmal 2 Stunden erhitzt und zwischen den einzelnen Erhitzungen wurde das Präparat im Mörser 10 Minuten gemahlen.

<sup>1)</sup> G. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 279.

<sup>2)</sup> S. HOLGERSSON, l. c.

<sup>3)</sup> J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 1; Übersicht in Z. angew. Chemie 44 (1931), 781.



Anzahl Erhitzungen	Versuchstemperatur in °C	Erhitzungszeit bei der Versuchstemperatur im ganzen (Stunden)
1 + 1	225	7 + 10
2 · 1	225	2 · 2
3 · 1	235	3 · 2
3 · 1	245	3 · 2
4 · 1	255	4 · 2
4 · 1	265	4 · 2
4 · 1	275	4 · 2
5 · 1	285	5 · 2
2 · 1	300	2 · 2

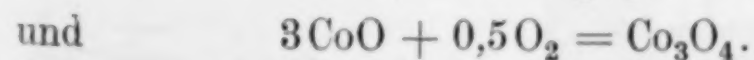
Erhitzungszeit im ganzen also 71 Stunden.

Mit einer Substanzmenge von etwa 10 g wurde unter diesen Umständen erst bei 300° ein nitratfreies Produkt erhalten. Dabei war aber schon etwa die Hälfte des zuerst gebildeten  $\text{Co}_2\text{O}_3$  in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  verwandelt. Die Versuche zeigen also in bester Übereinstimmung mit den oben angeführten Ergebnissen anderer Forscher, die Unbeständigkeit des  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Nicht einmal in  $\text{O}_2$  ist es bis 300° beständig. Eine Oxydation von  $\text{CoO}$  oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu  $\text{Co}_2\text{O}_3$  beim Erhitzen in  $\text{O}_2$  ist daher schon unter 300° ausgeschlossen.

Kobaltoxydoxydul,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Dieses Oxyd wurde durch Erhitzen an der Luft von Kobaltcarbonat bei etwa 600° hergestellt. Wie der eine von uns früher<sup>1)</sup> bestimmt hat, ist  $\text{Co}_3\text{O}_4$  beim Erhitzen an der Luft bis etwa 900° beständig, bei höherer Temperatur dissoziiert es in  $\text{CoO}$  und  $\text{O}_2$ . Das hergestellte Präparat bestand, wie aus der Analyse hervorging, aus reinem  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Beim Erhitzen in  $\text{O}_2$  unter etwa 850° fand keine Gewichtsänderung statt.

Kobaltoxydul,  $\text{CoO}$ . Aus früheren Versuchen<sup>1)</sup> war bekannt, daß ein durch Zersetzung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei der Dissoziationstemperatur über 900° hergestelltes  $\text{CoO}$  beim Kühlen an der Luft leicht wieder-oxydiert wird. Wenn  $\text{CoO}$  bei niedrigeren Temperaturen erzeugt wird, so verläuft die Oxydation eines solchen Präparats an der Luft viel lebhafter. Noch bedeutend schneller wird die Reaktion beim Erhitzen in  $\text{O}_2$ . Aus  $\text{CoO}$  wird unter diesen Bedingungen immer  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gebildet.

Eine Gewichtsvermehrung beim Erhitzen der Gemische aus  $\text{ZnO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in  $\text{O}_2$  weist auf folgenden Reaktionsverlauf:



<sup>1)</sup> J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 64.

Gelingt es eine Gewichtsvermehrung nachzuweisen, so muß diese ihren Grund in der Oxydation des bei der angenommenen Platzwechselreaktion gebildeten  $\text{CoO}$  zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  haben.

Beim Ausführen der Versuche wurden  $\text{ZnO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  im Molverhältnis 1:1 in dem mechanisch getriebenen Mörser während 15 Minuten gemischt und in einem Platinschiffchen bei  $750^\circ$  in einem trockenem  $\text{O}_2$ -Strom erhitzt. Nach dem Erhitzen während  $15 + 15$  Minuten hatten 0,5117 g um 0,0045 g an Gewicht zugenommen. Eine Gewichtsvermehrung von 0,0086 g würde dem vollständigen Umsatz entsprechen. Der Austausch von  $\text{CoO}$  gegen  $\text{ZnO}$  erfolgt also nach der Art der Platzwechselreaktionen, wie früher vermutet.<sup>1)</sup> — Zur Bestimmung der Temperatur des merklichen Beginns dieser Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Nach dem Erhitzen bei  $700^\circ$  während 15 Minuten wurde für 0,5 g der Reaktionsmischung eine Gewichtszunahme von 0,0006 g gefunden, woraus geschlossen werden kann, daß die Reaktion bei noch niedrigeren Temperaturen mit sehr geringer Geschwindigkeit verläuft.

Zum Schluß wurden auch einige Versuche ausgeführt, um zu zeigen, daß die additive Reaktion von  $\text{ZnO}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  nicht eintritt. Zuerst wurde  $\text{Co}_2\text{O}_3$  allein in  $\text{O}_2$  erhitzt. 0,4900 g  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (aus Nitrat hergestellt und mit geringen Mengen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  verunreinigt) wurden in  $\text{O}_2$  während 15 Minuten bei  $400^\circ$  erhitzt und nahmen dabei um 0,0005 an Gewicht ab. Beim fortgesetzten Erhitzen bei  $500^\circ$  während 30 Minuten wurden weitere 0,0065 g  $\text{O}_2$  abgegeben. Im ganzen wurden also 1,42 Gew.-% der ursprünglichen Substanzmenge als  $\text{O}_2$  abgespalten. Um diese  $\text{O}_2$ -Abspaltung möglichst zu verhindern und die additive Reaktion von  $\text{ZnO}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  möglichst zu befördern, wurde ein Gemisch aus  $5\text{ZnO} + \text{Co}_2\text{O}_3$  im  $\text{O}_2$  erhitzt. 0,9313 g dieses Gemisches, mit 0,2710 g  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , verloren während 15 Minuten bei  $400^\circ$  0,0011 g an Gewicht und während weiterer 30 Minuten bei  $500^\circ$  noch 0,0034 g. Im ganzen entspricht also der abgespaltete  $\text{O}_2$  1,65% der ursprünglichen  $\text{Co}_2\text{O}_3$ -Menge. Trotz der für eine additive Kobaltitbildung vorteilhaften Bedingungen war die  $\text{O}_2$ -Abspaltung wenigstens ebenso groß und lebhaft wie mit dem ungemischtem  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , woraus folgt, daß die additive Kobaltitbildung nicht eintritt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach läßt sich die Bildung auch anderer von NATTA, PASSERINI und HOLGERSSON hergestellter Kobaltite in derselben Weise durch Platzwechselreaktionen erklären.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, l. c.

<sup>2)</sup> Vgl. J. A. HEDVALL u. E. NORSTRÖM, Svensk Kem. Tidskr. 1925, 172.



